

Untersuchungen zur Wirkung polymerer Retentionsmittel auf die Füllstoffverteilung in Papieren

Dem Fachbereich Chemie der
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor rerum naturalium (Dr.rer.nat)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Alexander Bernal Peña
aus Bogotá, Kolumbien

Berichterstatter:
Mitberichterstatter:
Tag der Einreichung:
Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. E. Gruber
Prof. Dr. M. Rehahn
23.03.2006
08.05.2006

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber in der Zeit von September 2001 bis Dezember 2004 durchgeführt.

Danken möchte ich an dieser Stelle:

Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber für dieses interessante Thema, für die fachliche und freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit und vor allem für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herr Dipl.-Bibl. H. Bosse, der mir bei den Literaturrecherchieren immer hilfreich zur Seite stand.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen für die vorbildliche Teamarbeit und Diskussionsbereitschaft.

Das Forschungsvorhaben wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technik über die AiF gefördert (AiF Nr.13262 N/1).

Ganz besonders danke ich meinen Eltern Flor Maria Peña Cuellar und Ruben Bernal Sierra für die Unterstützung auf meinem Wege, da ohne sie die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Gleichmaßen geht mein aufrichtiger Dank an meine Brüder Rubén und James, die mir immer Mut gemacht haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen, die an diesem Projekt mitgearbeitet haben, insbesondere an Kai Rast wegen seiner unschätzbaren sprachliche Hilfe sowie an Jürgen Müller wegen seiner Mitarbeit bei der Vorbereitung des Vortrages.

Allen anderen Personen, die ich an dieser Stelle zu erwähnen vergessen habe, gilt ebenfalls mein aufrichtiger Dank für ihre beständige Unterstützung und Hilfe

Ich widme diese Arbeit meiner Begleiterin, Kollegin, Freundin und Ehefrau Nidia, ohne die ich das, was ich getan habe, nicht hätte tun können und für die ich hoffentlich noch viele Dinge tun kann ...

Alexander Bernal Peña.
Darmstadt 10.05.2006

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	6
1.2	EINLEITUNG	6
1.3	AUSANGSITUATION	6
1.4	AUFGABENSTELLUNG	7
2	GRUNDLAGEN	8
2.1	STOFFLICHE KOMPONENTEN DES PAPIERS	8
2.1.1	Zellstoff.....	8
2.1.2	Füllstoff.....	8
2.1.3	Papieradditive.....	9
2.3.	STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN DES PAPIERS.....	16
2.3.1.	Blattstruktur	17
2.3.2.	Strukturbildungsvorgänge in Faserstoffsuspensionen und bei der Blattbildung.....	18
2.3.3.	Optische Eigenschaften	20
2.3.4.	Mechanische Eigenschaften (Reißlänge und Bruchkraft)	23
2.3.5.	Verhalten einer Stoffsuspension bei der Papierherstellung	23
2.3.6	Einfluss der chemischen Additive auf Flockung und Papierstruktur (Flockungsmechanismen)	29
3	DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN.....	48
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER UNTERSUCHUNGEN.....	49
4.1	WIRKUNG VON UNTERSCHIEDLICH RETENTIERTEM FÜLLSTOFF	49
4.1.1	Einfluss der Retentionsmittel auf die mechanischen- und optischen Eigenschaften der ungefüllten Blätter	49
4.1.2	Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften.....	51
4.1.3	Einfluss der Füllstoffe auf die optischen Eigenschaften.....	53
4.1.4	Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die mechanischen und optischen Eigenschaften des Papiers.....	55
4.1.5	Zusammenhang zwischen optischen und mechanischen Eigenschaften	59
4.1.6	Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM).....	63
4.2	BESTIMMUNG DES FLOCKUNGSZUSTANDES IN DEN STOFFSUSPENSIONEN	64
4.2.1	Mikro-Flockeneigenschaften in der Papiersuspension.....	65
4.2.2	Flockenindex	69
4.3.	CHARAKTERISIERUNG DER FLOCKUNG IN SUSPENSION	73
4.3.1	Messung der Entwässerungskinetik.....	73
4.3.2	Untersuchungen zum Sedimentationsverhalten.....	75
4.3.3	Bestimmung des Füllstoff-Flockungsverhaltens durch Trübungsmessungen	78
4.4	BETRACHTUNG DER GRUNDSÄTZLICHEN GESETZMÄßIGKEITEN BEI DER BILDUNG VON FÜLLSTOFFCLUSTERN	82
4.4.1	Mittlere Clustergrößen (MCG) bei Einsatz verschiedener Retentionssysteme.....	83
4.4.2	Füllstoffverteilung und spezifische Clusterfläche.....	85
4.4.3	Cluster-Verteilungswert	88
4.5	EINFLUSS VON CHEMISCHEN UND ELEKTROCHEMISCHEN PHÄNOMENEN AUF DIE FLOCKUNG ..	91
4.5.1	Einfluss der Ladungsdichte auf die Flockung	91
4.5.2	Einfluss des Molekulargewichts in der Flockung.....	94
4.5.3	Einfluss der Zugabereihenfolge in der Gesamtretention und mögliche Flockungsmechanismen	96
4.6	EINFLUSS DER FLOCKUNG AUF DIE PAPIEREIGENSCHAFTEN	111
4.6.1	Vergleich zwischen Flockeneigenschaften in Papierstoffsuspensionen und der Füllstoffverteilung im Blatt.....	111
4.6.2	Zusammenhang zwischen mechanischen und optischen Blatt-Eigenschaften und Flockeneigenschaften (Verteilungswert, Flockenindex und MCG)	114
4.6.3	Modelle zur Erklärung des Einflusses der Füllstoffverteilung auf die optischen und mechanischen Eigenschaften	116
4.6.4	Experimentelle Verifikation des vorgeschlagenen Modells für die Füllstoffverteilung in der Papieroberfläche	118
4.7	EINFLUSS DER WIRKSAME OBERFLÄCHENLADUNG (ZETA-POTENZIAL) ALS ENTSCHEIDENDER FAKTOR IN DER FLOCKUNG.....	125
4.7.1	Beitrag des Füllstoffs zum Zeta-Potenzial.....	127
4.7.2	Beitrag der Retentionsadditive (CPAM und CPEI) zum Zeta-Potenzial	128
4.7.3	Beitrag der Stärken (CSTK und CFrSTK) zum Wert des Zeta-Potenzials.....	130

4.7.4	Beitrag der Drei-Komponenten-Systeme mit CSTK und CFrSTK zum Wert des Zeta-Potenzials	131
4.7.5	Beziehung zwischen Zeta-Potenzial und Füllstoffgehalt und der Einfluss auf den Verteilungswert.....	139
5.	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	141
5.1.	AUSBLICK	143
6.	EXPERIMENTELLER TEIL	144
6.1.	VERWENDETE MATERIALIEN	144
6.1.1.	Faserstoffe.....	144
6.1.2.	Füllstoff	144
6.1.3.	Wasserlösliche Polymere	144
6.1.4.	Stärke.....	145
6.1.5.	Anorganische Hydrokolloide.....	146
6.2.	METHODEN	146
6.2.1.	Ansetzen der Additive	146
6.2.2.	Bestimmung des Mahlgrades.....	147
6.2.3.	Bestimmung der Füllstoffretention	148
6.2.4.	Bestimmung der Entwässerungszeit	149
6.2.5.	Bestimmung der Sedimentation in den Stoffsuspensionen.....	150
6.2.6.	Bestimmung der Gesamtladung durch Polyelektrolyttitration ^[117]	150
6.2.7.	Bestimmung des Zetapotenzials.....	151
6.2.8.	Flockungsmessung durch Rückstreuung mit fokussiertem Strahl bzw. Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM [®]).....	152
6.2.9.	Bestimmung der Blattstruktur.....	154
6.2.10.	Papiertechnische Untersuchungen	156
7.	ZUSAMMENFASSUNG	159
8.	LITERATURVERZEICHNIS.....	161

Verwendete Abkürzungen

anion.	anionisch
CFrSTK	kationische fragmentierte Stärke
CPAM	kationisches Polyacrylamid
CPEI	kationisches Polyethylenimin
CPVAm	kationisches Polyvinylamin
CSTK	kationische Stärke
CVM	„Variationskoeffizientenmethode“ (spezielle Flockenmessmethode)
DDJ	Dynamic Drainage Jar
deion.	deionisiert
DIN	Deutsche Industrie Norm
FBRM	Focused Beam Reflectance Measurement
Frag. Stärke	fragmentierte Stärke
FVM	Flow Visualization Method
ISO	International Standard Organization
Kiefer-Fichte	Kiefer- und Fichtensulfatzellstoff (80-20)
MCG	Mittlere Clustergröße
LDI	Licht-Durchlässigkeitsindex
MCL	Mittlere Sehnenlänge
Mill.	Millionen
otro.	ofentrocken (Trockengehalt bestimmt bei 105°C)
PDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PEO	Polyethylenoxid
REM	Rasterelektronenmikroskop

1. Einleitung und Problemstellung

1.2 Einleitung

Aus Qualitäts- und Kostengründen versuchen die Hersteller von grafischen Papieren verstärkt, ihren jeweiligen Faserstoffen einen möglichst hohen Anteil an Füllstoffen zuzusetzen. In den Papieren verbessern Füllstoffe die optischen Eigenschaften und die Bedruckbarkeit für einen im Vergleich zu Faserstoffen deutlich niedrigeren Preis. Außerdem strebt man aus Gründen der Rohstoffökonomie an, die Dicke bzw. das Flächengewicht der Papiere zu reduzieren. Dabei nehmen aber gleichzeitig die Anforderungen an die Produktionssicherheit und Verarbeitbarkeit der erzeugten Papiere weiter zu. Dadurch gewinnt sowohl die Papierfestigkeit als auch der erreichbare Füllstoffgehalt einen immer größeren Stellenwert. Ein hoher Gehalt an Füllstoff ist gerade in dünnen Papieren Voraussetzung dafür, dass eine genügend hohe optische Deckkraft (Opazität) erreicht werden kann. Ein kritischer Faktor ist dabei die Füllstoff-Retenierbarkeit bei der Papierherstellung im Nass-Sieb-Prozess, weil dünnere Faservliese eine geringere Filtrationskapazität haben, wodurch die Füllstoffretention erschwert wird.

1.3 Ausgangssituation

Hinlänglich bekannt und weit verbreitet ist die Verwendung kationischer Polymerer als Retentionshilfsmittel, wodurch ein hoher Gehalt an Füllstoff im Papier realisiert werden kann. Allerdings hat normalerweise eine Erhöhung des Füllstoffgehalts einen negativen Effekt auf die mechanischen Festigkeitswerte des Papiers wie Reißlänge, Berstdruck und Biegesteifigkeit [1,2], was gerade bei dünnen Papieren besonders kritisch ist.

Die Kompensation der hervorgerufenen Festigkeitsverluste durch den Einsatz von Stärke oder anderen Hydrokolloiden als Trockenfestigkeitsmittel entweder in der Faserstoffsuspension („in Masse“) und/oder auf der Oberfläche (Leimpresse bzw. Filmpresse) ist Stand der Technik. Die für hohe Füllstoffgehalte benötigten Mengen dieser Komponenten führen jedoch häufig zu erheblichen Nachteilen beim Papierherstellungsprozess (bei nicht kationischen Produkten schlechte Eigenretention, dadurch hohe Kreisauflaufbelastung; Schleimbildung; schlechte Entwässerung).

Beim Einsatz chemischer Retentionsmittel sollte das primäre Ziel sein, möglichst effektiv große Mengen an Füllstoff fest im Papierblatt zu verankern und damit gleichzeitig auch dessen Opazität zu steigern, ohne dadurch die Festigkeit stark zu beeinträchtigen. Entscheidend für diese Wirkungen ist die Art, in der die Füllstoffpartikel im Blatt verteilt sind [3-6]. Sind die Füllstoffteilchen gleichmäßig verteilt an die Faseroberfläche gebunden, erzielt man eine hohe spezifische Licht-Streuwirkung und damit Opazität. Die Füllstoffteilchen stören in diesem Fall aber sehr stark die Faser-Faser-Bindungen, wodurch sich die Blatt-Festigkeit verringert. Es wurde gezeigt, dass bei gleichem Mengeneinsatz diese störende Wirkung umso stärker ist, je feiner die Füllstoffteilchen sind [2].

Ein möglicher Weg zur Überwindung dieses Problems ist die Bildung von „Füllstoffteilchenaggregaten“ z.B. durch Vorflockung[1,7-14]. Gemeint ist in dieser Arbeit keine einfache Zusammenlagerung von Füllstoffteilchen, die üblicherweise als „Aggregate“ bezeichnet werden, sondern die Bildung von Sekundärteilchen, die aus

Füllstoffprimärteilchen und Polymeren bestehen und die treffender „Cluster“ genannt werden. Eine Substanzgruppe, die zur Bildung solcher Füllstoffcluster führen kann, sind Hydrokolloide, zu denen auch modifizierte Stärke gehört. Eine andere Gruppe sind kationische Polymere, die je nach Affinität zu Faser- und Füllstoffen letztere bevorzugt direkt an die Faser binden oder gut retenierbare Feinstoff- und Füllstoffcluster bilden. Normalerweise wird durch einen Überschuss an Retentionsmittel die Größe der Füllstoffcluster erhöht, wodurch aber der spezifische Lichtstreuoeffizient abnimmt. Die Füllstoffcluster verhalten sich hinsichtlich der Festigkeit wie grober Füllstoff, sind gegenüber diesem aber hinsichtlich Abrasionswirkung und Kalandrierfähigkeit weniger kritisch. Durch Füllstoff-Vorflockung gelingt es im Prinzip, den erreichbaren Füllstoffgehalt zu erhöhen, ohne dadurch stark an Papierfestigkeit einzubüßen [7]. Ein Nachteil, der dabei üblicherweise in Kauf genommen werden muss, ist eine Verringerung der spezifischen Wirkung des Füllstoffs auf die Opazität. Insgesamt waren Ergebnisse solcher Versuche in der Praxis bisher sehr uneinheitlich, vor allem weil nicht genügend Kenntnisse der zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten über Bildung, Stabilität und Wirkung von Füllstoffclustern vorliegen. Noch weniger weiß man über die Rolle von Füllstoffclustern, die automatisch oder beabsichtigt bei der Anwendung von Mehrkomponenten-Retentionssystemen entstehen.

1.4 Aufgabenstellung

Das Hauptziel der Arbeit war es, detailliertere Kenntnisse über die Entstehung und die räumliche Verteilung von Füllstoffclustern im Papier, sowie deren Wirkung auf optische und mechanische Papiereigenschaften zu gewinnen. Dazu wurde die Eignung von polymeren Additiven und Mehrkomponentensystemen zur Regulierung der Clusterbildung und -fixierung untersucht. Darauf aufbauend, sollten Regeln für die optimale Kombination von Additiven abgeleitet werden und durch Anwendung eines wirksamen Retentionsmechanismus ein hoher Füllstoffgehalt mit starker optischer Wirkung ohne Einbuße an mechanischen Festigkeiten erreicht werden.

Zunächst sollten marktübliche polymere Additive nach Wirkung, chemischer Zusammensetzung und molekularem Aufbau klassifiziert und charakteristische Vertreter für die Untersuchungen ausgewählt werden. Weiterhin sollten die Wechselwirkungen der denkbaren Kombinationen dieser Polymere untereinander sowie mit Faser- und Füllstoffen untersucht werden. Aus diesen Untersuchungen sollte abgeleitet werden können, in welcher Weise sich die wichtigsten makromolekularen Parameter auf Clusterbildung und -retention auswirken.

2 Grundlagen

2.1 Stoffliche Komponenten des Papiers

2.1.1 Zellstoff

Papier-Zellstoff ist ein Cellulose-Fasermaterial, das durch chemischen Aufschluss von Holz oder Einjahrespflanzen gewonnen wird. Beim chemischen Aufschluss wird vor allem der größte Teil des Lignins des Faserrohstoffs herausgelöst. Das noch verbleibende Lignin färbt das Fasermaterial dunkel, weswegen es durch eine oder mehrere Bleichstufen weitestgehend entfernt bzw. entfärbt wird [15]. Die auf diese Weise freigelegten Einzelfasern liegen dann in einer wässrigen Suspension vor und werden entweder direkt in einer integrierten Papierfabrik zu Papier verarbeitet oder nach Trocknung als Marktzellstoff mit einem Trockengehalt um 90% an Papierfabriken verkauft.

Die Zellstofffasern bestehen überwiegend aus Cellulose, einigen Prozenten Polyosen und einem geringen Anteil an restlichem Lignin. In Abhängigkeit vom Aufschlussverfahren unterscheidet man zwischen Sulfit-, Sulfat- und Natronzellstoff. Die Eigenschaften eines Zellstoffs werden sehr stark vom morphologischen Aufbau des verwendeten Holzes oder der Einjahrespflanzen beeinflusst.

In der deutschen Papierindustrie wurden in 2004 4.778.530 Tonnen Zellstoff verbraucht, davon 710.718 Tonnen Sulfitzellstoff und 4.053.617 Millionen Sulfatzellstoff [16].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Langfaserzellstoff aus 80 % Kiefern- und 20 % Fichtensulfatzellstoff verwendet.

2.1.2 Füllstoff

Bei Papier-Füllstoffen handelt es sich fast ausschließlich um anorganische Stoffe vorzugsweise mineralischer Natur. Diese Stoffe stellen in Papier nach den Faserstoffen den höchsten Anteil an Rohstoffen [9]. Füllstoff kann bis zu einem Gehalt von ca. 35% ins Papier zugesetzt werden, er wird bei der Stoffaufbereitung entweder in Form trockener Pulver oder als Slurry (wässrige Aufschlämmung) eingebracht.

In Deutschland wurden 2004 für Papier 1.403.127 Tonnen Füllstoff verbraucht [8]. Die Verbrauchsmengen an Füllstoffen in Westeuropa betrugen im Jahr 2000 insgesamt ca. 4,2 Millionen Tonnen, aufgeteilt in ungefähr 53 % Calciumcarbonat, 31 % Kaolin und 14 % Talkum. 2 % waren Magnesiumcarbonat, Calciumsilikat, Bariumsulfat, Zinksulfid und Titandioxid [10]. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich Calciumcarbonat verwendet, da dieses in Westeuropa den wichtigsten Vertreter unter den Füllstoffen darstellt.

Durch Polymeradditive und den Filtrationseffekt werden bei der Blattbildung während der Entwässerung die Füllstoffteilchen an die Fasern fixiert. Dadurch werden die Faserzwischenräume bzw. „Poren“ im Papierblatt teilweise gefüllt. Die Füllstoffteilchen bewirken im Blatt eine glattere und dichtere Oberfläche und durch ihr Lichtstreuvermögen eine höhere Undurchsichtigkeit (Opazität) und Weiße des Papiers.

Die Füllstoffe verteilen sich überwiegend in den Zwischenräumen des Papierblatts, so dass sich eine geschlossenere Oberfläche ergibt. Der Einsatz der Füllstoffe verändert auch praktisch alle anderen Papiereigenschaften. Insbesondere sind folgende Wirkungen wichtig

- die Glätte der Oberfläche nimmt zu (besonders stark nach dem mechanischen Glätten (Satinieren));
- die Festigkeiten auch der Oberfläche (z.B. die Rupffestigkeit) gehen zurück;
- bei gleicher Dicke nimmt das Flächengewicht zu, das Papier wird dichter;
- die Eigenfärbung wird weniger intensiv;
- die Zweiseitigkeit (Unterschied zwischen den beiden Oberflächen des Papiers) nimmt bei Papieren, die auf Langsiebmaschinen hergestellt wurden (durch die einseitige Entwässerung), zu [11].

2.1.3 Papieradditive

2.1.3.1 Papieradditive allgemein

Papier ist im Wesentlichen ein Vlies, bestehend aus Holz- bzw. Zellstofffasern. Hauptbestandteil dieser Fasern sind Celluloseketten mit vielen Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) an ihrer Oberfläche. Durch die Strömungskraft des Wassers bei der Blattbildung werden die Fasern des Papierblatts dicht zusammengebracht, so dass sie miteinander verfilzen. Mit der Annäherung der einzelnen Fasern aneinander beginnen sich Wasserstoffbrücken zwischen polaren OH-Gruppen auszubilden. Solange die Fasern in wässriger Umgebung sind, befindet sich zwischen ihnen immer mindestens eine Schicht von Hydratwasser (Abbildung 1).

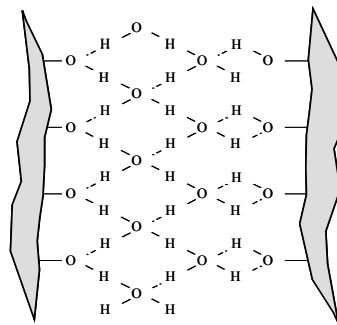


Abbildung 1: Bildung von Wasserstoffbrücken und einer Hydratwasserschicht zwischen zwei Fasern [11] in wässriger Umgebung

Während der Trocknung verdampft das gebundene Wasser und es kommt zur Ausbildung direkter Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen den Cellulose-Fasern.

Eine feste Verbindung durch Wasserstoffbrücken kann in einem Papierblatt nur entstehen, wenn die Oberflächen der Papierfasern dicht zusammengebracht werden. Weil die Fasern einander durch ihre negative Oberflächenladung abstoßen, ist es häufig schwierig in der kurzen Zeit, die für die Blattbildung zur Verfügung steht, diesen Zustand zu erreichen. Moderne Papiermaschinen für Pressepapiere erreichen heute Geschwindigkeiten von 1500-1700 m/min. Das bedeutet, dass für die Blattbildung, verbunden mit der Entfernung von

90 % der Gesamtwassermenge, mit der die Fasern auf das Sieb aufgebracht werden, häufig weniger als 1/10 Sekunde zur Verfügung steht. Um eine derart schnelle Entwässerung zu erreichen, müssen die Fasern direkt dicht einander näher gebracht werden, wofür chemische Hilfsmittel zur Unterstützung eingesetzt werden (Flockenbildung).

Überwiegend werden Polymere zu diesem Zweck eingesetzt. Abhängig vom Polymerisationsgrad, von den funktionellen Gruppen an den Molekülketten und der Ladung sind die Mittel entweder mehr auf die Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit (Entwässerungsmittel) oder auf das Festhalten von Fein- und Füllstoffen an der Faseroberfläche während der Entwässerung (Retentionsmittel) ausgerichtet. Im weiteren Sinn wirken diese Mittel als Flockungsmittel. Dabei ist darauf zu achten, dass die eingesetzten Polymere die Blattformation („Wolkigkeit“ durch die Ausbildung dichter und lockerer Vliesbereiche) nicht zu stark negativ beeinflussen [11].

2.1.3.2 Papierinhaltsstoffe und ihre Dimensionen

Der zentrale Schritt der Papierherstellung auf einer Papiermaschine besteht in einem Filtrationsprozess, bei dem auf einem umlaufenden Sieb die feste Phase der so genannten „Stoffsuspension“ (Fasern, Füllstoffe, Faserfeinstoffe) weitgehend vom Wasser abgetrennt wird. Bei einer „Stoffdichte“ (Feststoffgehalt) von meist deutlich unter 1% und Bahngeschwindigkeiten von bis zu 2000 m/min bedeutet dies, dass innerhalb kürzester Zeiten (Bruchteile von Sekunden) große Wassermengen das Sieb und das sich dabei darauf ablagernde Faservlies durchströmen müssen.

Da Füll- und Feinstoffe eine zu geringe Teilchengröße besitzen und ihre Dimensionen kleiner als die Maschen-Öffnungen des Siebes sind (Die Größe der beteiligten Stoffe in der Papierherstellung und die Siebmaschen-Dimensionen in der Papiermaschine sind in Abbildung 2 gezeigt), ist es notwendig, die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen mit den Langfasern erhöhen. Zu diesem Zweck des Einbaus von Füll- und Feinstoffpartikel in das Papier werden zu der Faserstoffsuspension vor dem Aufbringen auf das Sieb chemische Stoffe als Retentionsmittel zugegeben [12].

Solche Produkte, die die Retention der Fein- und Füllstoffe verbessern und gleichzeitig die Entwässerung durch das Papiermaschinensieb beschleunigen, optimieren die beschriebene Fest-Flüssig-Trennung und verbessern damit die Qualität des Papiers und erhöhen gleichzeitig die Produktivität der Papiermaschine.

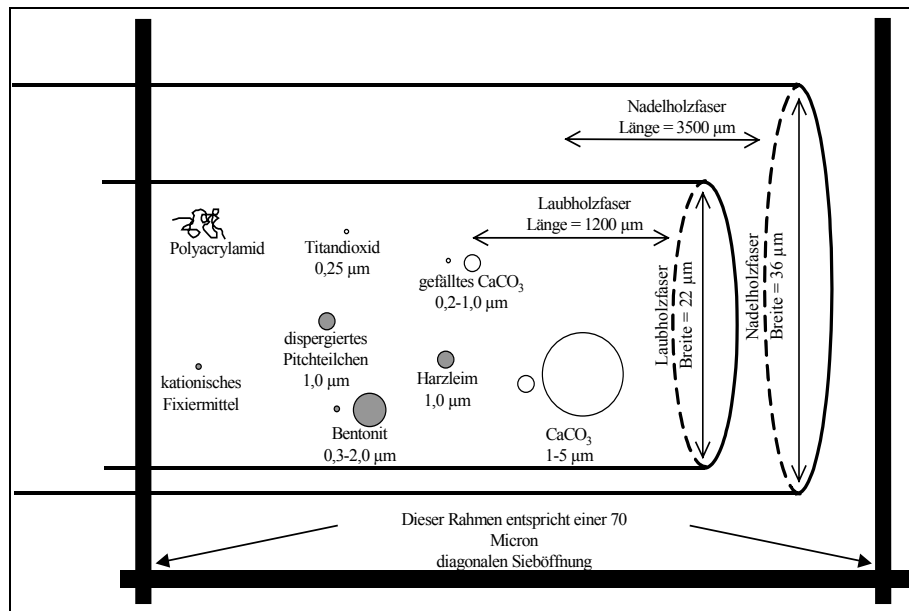


Abbildung 2: Vergleich der Größendimensionen von Papierinhaltsstoffen mit einer Öffnung eines Papiermaschinensiebes [13] (Polyacrylamid nicht maßstabsgetreu)

2.1.3.3 Eingesetzte Polymere als Papieradditive

Eine wichtige Aufgabe von Additiven ist es, kleinteilige oder sogar gelöste Komponenten der Papiersuspension bei der Blattbildung im Papiervlies fest zu halten. Handelt es sich bei den in Frage kommenden Komponenten um niedermolekulare oder feindisperse Verbindungen, spricht man von Fixierung, bei größeren Teilchen von Retention. Die Übergänge zwischen diesen Begriffen sind fließend.

Die Retentions- bzw. Fixiermittel lassen sich ihrer Herkunft nach in verschiedene Klassen einteilen:

- Anorganische Retentions- bzw. Fixiermittel
- Retentionsmittel auf Basis organischer Naturstoffe
- Synthetische organische wasserlösliche Polymere [14].

2.1.3.3.1 Anorganische Retentionsmittel

Mit der Erfindung der Harzleimung durch Illig im Jahre 1807 wurden in der Papierherstellung Aluminiumsalze eingeführt, zunächst Kaliumaluminiumsulfat (Alaun) und später Aluminiumsulfat. Die wirksame Spezies des Aluminiumsulfats ist ein sich durch Kondensation im Wasser bildendes positiv geladenes Kolloid. Seine Wirkungsweise hängt nicht nur vom pH-Wert, sondern auch von der Natur des Gegenions im Aluminiumsalz ab. Als Alternative zu Aluminiumsulfat hat sich immer mehr das Polyaluminiumchlorid durchgesetzt.

Bei anderen Retentionssystemen wirken anorganische Produkte in Kombination mit polymeren organischen Verbindungen, so wirkt z.B. kolloidale Kieselsäure in Kombination

mit kationischer Stärke als Retentionssystem, wenn auch das Hauptziel dieser Kombination die Gefügeverfestigung im Papier ist [17].

Eingesetzt wird auch eine Kombination von alkalisch aktiviertem Bentonit mit nichtionischem, hochmolekularem Polyacrylamid [15].

2.1.3.3.2 Retentionsmittel auf Basis organischer Naturstoffe (Stärke als Papieradditiv)

Der Einsatz von kationischen Stärken in der Papiersuspension (Papier“masse“) führt zu vielfältigen Verbesserungen bei der Papierherstellung. Solche „Massenstärken“ verbessern primär die Papier-Festigkeiten. Gleichzeitig haben sie aber auch einen positiven Einfluss auf die Entwässerung und auf die Retention. Durch die verbesserten Festigkeiten wird eine weniger intensive mechanische Vorbehandlung des Faserstoffs (Mahlung) benötigt, es kann daher Mahlenenergie eingespart werden. Durch eine geringere Mahlung verbessert sich gleichzeitig die Entwässerung, bei verbesserter Entwässerung kann mit geringerer Stoffkonzentration gefahren werden, was direkt zu einer gleichmäßigeren Blattbildung führt [18].

Reine native Stärke wird in der Papierindustrie nur noch selten angewandt. Meist werden modifizierte Stärken eingesetzt. Kationische Stärke dient ferner als Retentions- oder Verankerungsmittel für bestimmte Chemikalien, vornehmlich anionischen Charakters.

2.1.3.3.2.1 Kationische Stärke

Die Basis für die meisten technischen Veretherungsreaktionen zur Kationisierung von Stärke ist die Reaktion mit Epoxiden, die eine quaternäre Ammoniumgruppe enthalten. Dabei wird die Stärke als Suspension oder Paste im alkalischen Milieu direkt mit dem quaternären Ammoniumsalz, welches 2,3-Epoxypropyl- oder 3-Chlor-2-hydroxypropyl-Gruppen enthält, umgesetzt (Abbildung 3).

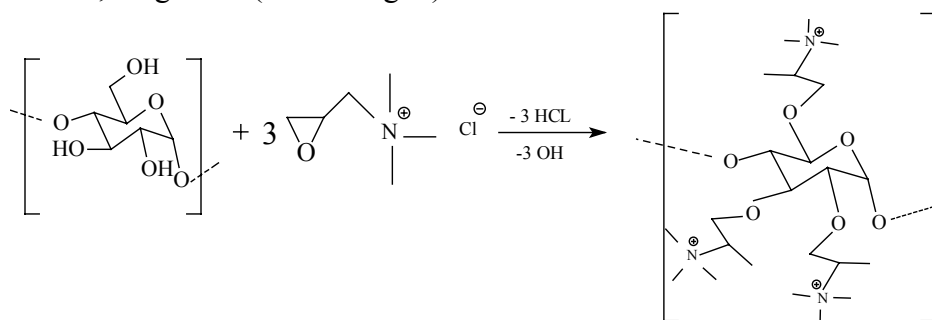


Abbildung 3: Kationisierung von Stärke[19] bei vollständiger Substitution

In der Praxis wird nur ein kleiner Teil der vorhandenen Hydroxylgruppen substituiert. Die Kationizität wird dabei durch den Substitutionsgrad (engl. „Degree of Substitution (DS)“) als molares Verhältnis substituerter Hydroxylgruppen zur Gesamtzahl der Glucoseeinheiten, ausgedrückt. Meistens werden Stärken mit einem D.S. von 0,02 bis 0,05 eingesetzt.

Durch die Kationisierung ändern sich die Lösungseigenschaften und die molekularen Wechselwirkungen. Mit zunehmendem DS nimmt die Verkleisterungstemperatur ab,

während die Lösungsviskosität gegenüber der Ausgangsstärke meist höher ist. Kationische Stärken mit einem D.S. $> 0,08$ weisen eine verbesserte Kaltwasserlöslichkeit auf. Für die Anwendung stehen heutzutage neben Produkten auf Basis von Kartoffelstärke auch kationische Maisstärken zur Verfügung. Letztere werden oft in Kombination mit Kartoffelstärke eingesetzt. Kationische Stärken aus Weizen und anderen Rohstoffquellen spielen eine eher untergeordnete Rolle [18].

2.1.3.3.2.2 Fragmentierte Stärke

Fragmentierte Stärken der Fa. Emsland-Stärke GmbH sind bereits länger bekannt [20], wurden aber bisher nicht im Wet-End-Bereich der Papierproduktion eingesetzt. Es handelt sich ursprünglich um ein Produkt, das vor allem aufgrund seiner hohen Klebkraft für spezielle Verklebungen Verwendung findet. Hergestellt werden diese Stärken durch Extrusion gequollener, schwach vernetzter Stärkekörner. Das dabei stattfindende, mechanische Zerkleinern der Körner führt zu Fragmenten, deren Oberfläche nicht aus geordneten molekularen Bereichen besteht, sondern von losen, amorphen Polysaccharidsträngen gebildet wird. Diese nach Quellung in Wasser weiche, aktive Schicht aus hydratisierter Stärke ermöglicht einen intensiveren Kontakt beim Anlagern an Fasern bzw. Füllstoffen mit starker Wechselwirkung und damit einer festeren Bindung. Infolge der ungleichmäßigen Vernetzung entstehen im ursprünglichen Stärkekorn dichter vernetzte Bereiche und Lockerzonen. Bei der Fragmentierung zerreißt das Korn entlang der Lockerzonen und es entstehen Bruchstücke mit einem dichter vernetzten Kern. Das Produkt zeigt daher eine typische Kern/Mantel-Struktur mit sehr stark unterschiedlichen Eigenschaften dieser Strukturdomänen (Abbildung 4).

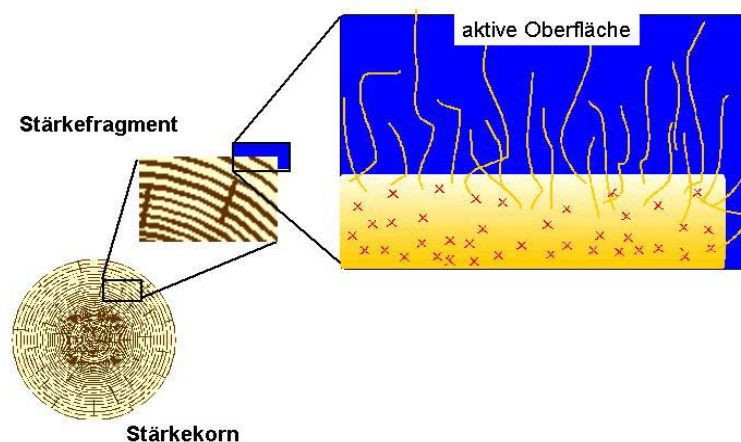


Abbildung 4: Struktur von Partikeln Fragmentierter Stärke [21]

In den äußeren Bereichen des Mantels wird ein maximaler Quellungszustand der Stärke und damit nahezu das Eigenschaftsprofil gelöster Stärke erreicht. Der quellbare, aber durch die Vernetzung nicht lösliche Kern dient als Strukturkomponente, welche die aktive Oberfläche trägt und aufgrund seiner Größe auch makroskopische Entfernungen zwischen potentiellen

Adsorptionspartnern überbrücken kann. Dieses Stärkeprodukt vereinigt so die positiven Eigenschaften granulärer und löslicher Stärken in idealer Weise miteinander.

Üblicherweise wird bei der Herstellung der Fragmente die Stärke, wie erwähnt, vorvernetzt, auch um die Löslichkeit zu verringern und um dem bei mechanischer Zerkleinerung typischerweise auftretenden molekularen Abbau entgegenzuwirken. Dispersionen dieser Produkte zeigen auch nach mehreren Stunden Temperierung auf 93°C nur eine geringe Steigerung der Viskosität, die auf eine weitergehende Quellung zurückzuführen ist, aber keine Verkleisterung im klassischen Sinne darstellt. Durch zusätzliche chemische Modifikation kann auch die chemische Natur, z.B. der Ladungszustand gezielt eingestellt werden.

Je nach Ursprung und Modifikation der Ausgangsstärke sind Produkte erhältlich, die sich vor allem in Ladung und Vernetzungsgrad unterscheiden [22].

2.1.3.3.3 Synthetische organische, wasserlösliche Polymere

Die synthetischen organischen, wasserlöslichen Polymere, die die Papierindustrie als Retentionsmittel verwendet, können positive oder negative Ladung tragen. Auch ungeladene Polymere sind geeignet. Neben dem Ladungszustand ist das Molekulargewicht der Polymeren und die Art und Anordnung funktioneller Gruppen in wässriger Lösung entscheidend für ihr Wirkungsprofil [14].

2.1.3.3.3.1 Polyacrylamide (PAM)

Polyacrylamide (PAM) sind als Retentionsmittel für die Papierherstellung lange bekannt und weit verbreitet. PAM besteht aus linearen Makromolekülen deren Retentionswirkung von Molekulargewicht und Ladung abhängt.

Nichtionische Polyacrylamide besitzen für die Anwendung als Retentionsmittel ein Molekulargewicht zwischen 500.000 und 7.000.000 mol/g. Sie werden durch Homopolymerisation von Acrylamid unter Verwendung von radikalischen Startern hergestellt. Die Strukturformel von Polyacrylamid ist in Abbildung 5 gezeigt.

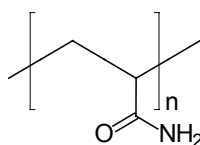


Abbildung 5: Strukturformel von Polyacrylamid

Ionische Polyacrylamide sind entweder Copolymerisate aus Acrylamid und anderen anionischen oder kationischen Vinylmonomeren oder sie werden durch polymeranaloge Reaktionen aus nichtionischem Polyacrylamid hergestellt.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Produkten handelt es sich um kationische Copolymerisate aus quaternärem Ammoniumacrylat und Acrylamid, deren allgemeine Strukturformel in Abbildung 6 dargestellt ist.

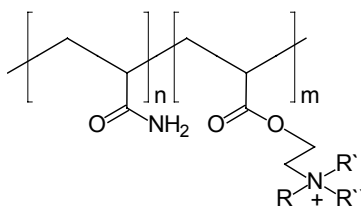


Abbildung 6: Schematische Strukturformel der Wiederholungseinheiten der verwendeten kationischen Polyacrylamide („n“ und „m“ statistisch variierende Sequenzlängen)

Es ist auch möglich, kationisches Polyacrylamid aus dem Homopolymer darzustellen. In polymeranaloger Reaktion wird dazu die Umsetzung mit Dimethylamin und Formaldehyd nach Einhorn herangezogen [14]. Die so eingeführten Seitengruppen enthalten tertiäre Amine, die erst bei niedrigeren pH-Werten durch Protonierung kationisch werden. Anionische Polyacrylamide werden über eine Copolymerisation von Acrylamid mit Natriumacrylat als Comonomer hergestellt. In Abbildung 7 ist deren allgemeine Strukturformel gezeigt.

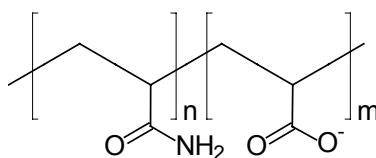


Abbildung 7: Schematische Strukturformel der Wiederholungseinheiten der eingesetzten anionischen Polyacrylamide („n“ und „m“ statistisch variierende Sequenzlängen)

2.1.3.3.2 Polyethylenimine (PEI)

Polyethylenimine werden in der Papierherstellung ebenfalls als Retentionssystem und Nassfestigkeitsmittel verwendet. Sie enthalten sekundäre Aminogruppen, überwiegend in der Hauptkette, und seitenständige primäre Aminogruppen. Alle Aminogruppen besitzen einen amphoteren Charakter. Sie sind allerdings stärkere Basen als Säuren und daher potenziell kationisch. Die Ladung der Polyethylenimine ist vom pH-Wert abhängig [14]. Polyethylenimin entsteht durch die sauer katalysierte ringöffnende Polyaddition des hochreaktiven Aziridins (Ethylenimin). Dabei entstehen verzweigte Makromoleküle, deren Strukturformel schematisch in Abbildung 8 gezeigt ist.

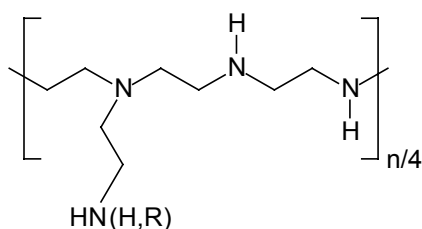


Abbildung 8: Schematische Strukturformel der Wiederholungseinheiten von nicht ionisiertem Polyethylenimin (Verzweigungen, teilweise Vernetzungen, die statistisch verteilt sind)

Aufgrund seiner Verzweigungen enthält Polyethylenimin primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen im ungefähren Verhältnis 1:2:1.

Eine weitergehende Vernetzung des verwendeten technischen Produktes erfolgt durch Aufpfropfen von Polyethylen-glycol-bis-chlorhydrinether an den freien sekundären Aminogruppen. (sehen Abbildung 9). Ein derartiges kommerzielles Polyethylenimin (Polymin SK) kommt als neutralisiertes Produkt auf den Markt.

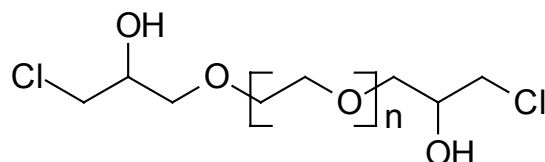


Abbildung 9: Strukturformel von Polyethylenglycol-bis-chlorhydrinether

2.1.3.3.3 Polyvinylamine (PVAm)

Die Synthese von Polyvinylamin gelingt durch Polymerisation von Vinylformamid und anschließende Hydrolyse. Eine Darstellung der Synthese des Polyvinylamins ist in Abbildung 10 gezeigt. Man erhält ein kettenförmiges Makromolekül ohne Restmonomere mit ausschließlich primären Amino-Gruppen. Bei nicht vollständiger Hydrolyse entsteht ein Copolymer, das sowohl Amino- als auch Formamidgruppen enthält. Bei genügend hohem Molekulargewicht und verminderter Ladungsdichte bekommt man eine Familie von Retentions- und Entwässerungsmitteln mit relativ geringer Flockenbildungsneigung. Verantwortlich für das breite Wirkungsspektrum des Polyvinylamins sind dessen hohe potenzielle Ladungsdichte, die hohe Konzentration an Wasserstoffatomen, die zur Bildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind, sowie das hohe Molekulargewicht [23].

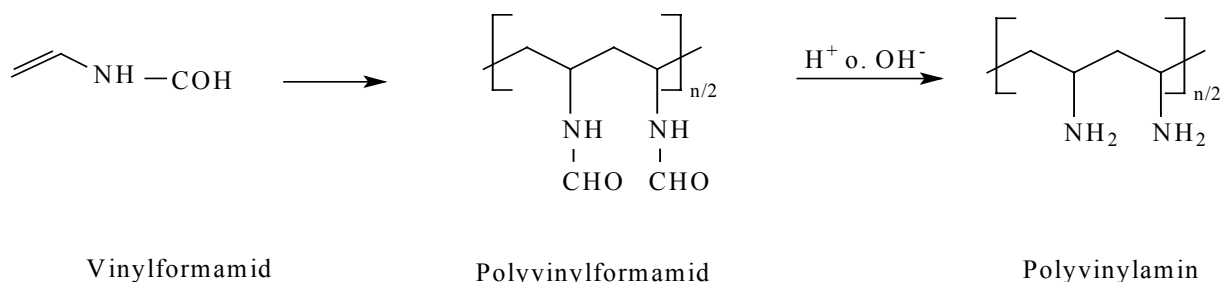


Abbildung 10: Synthese von Polyvinylamin[24]

2.3. Struktur und Eigenschaften des Papiers

Auf der Papier- oder Kartonmaschine wird die Fasermasse zu einem Blatt geformt. Im ersten Teil der Maschine wird der Suspension durch unterdruck-unterstützte Filtration auf einem umlaufenden Sieb (Langsieb oder Siebzylinder) der größte Teil des Wassers entzogen. Nach dem Verlassen des Blattbildungssteils der Maschine hat das gebildete Blatt erst einen Trockengehalt von 16-25%. Da das Blatt noch nicht fest genug ist, um frei zu tragen, muss die Papierbahn bei leichteren Papieren und höheren Geschwindigkeiten direkt vom Sieb auf den Trockenfilz einer Walzenpresse übernommen werden. Eine ganze Anzahl

wesentlicher Papiereigenschaften wird während der Blattbildung festgelegt und kann danach nicht mehr verändert werden. Daher ist es wichtig, den Prozess der Blattbildung näher zu betrachten [11].

2.3.1. Blattstruktur

Sobald die Mischung aus Papierstoff und Wasser den Stoffauflauf verlassen hat und mit dem Sieb in Berührung kommt, werden die Papierfasern durch ihren Strömungswiderstand auf das Sieb zu bewegt. Hierdurch beginnt sich auf dem Sieb eine Faserlage zu bilden, die nach oben zu wächst.

Während der Entwässerung treten, abhängig von der Bewegungsfreiheit der Fasern in der Suspension, zwei verschiedene Teilprozesse der Blattbildung auf, nämlich Filtration und Eindickung. In Abbildung 11 sind die beiden Prozesse dargestellt.

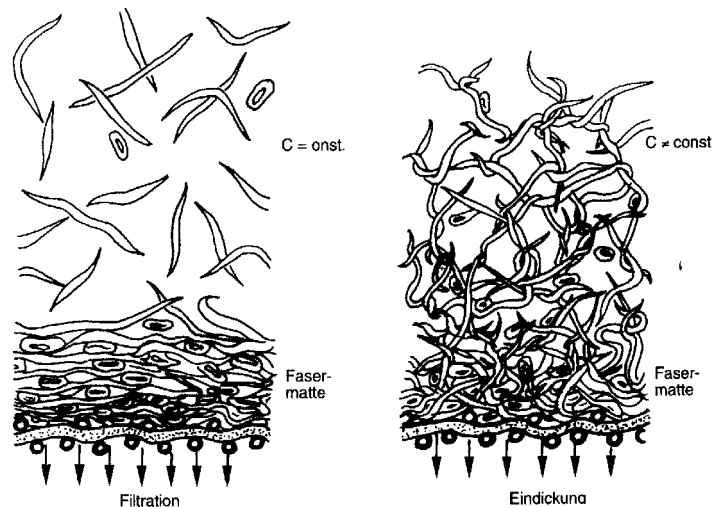


Abbildung 11: Filtration und Eindickung bei der Blattbildung [25].

- Filtration

Bei einem einfachen Filtrationsprozess bildet sich bei der Entwässerung ein relativ scharfer Übergang zwischen der bereits gebildeten Faser-matte auf dem Sieb und der darüber liegenden Suspension aus. Die Stoffkonzentration in flüssiger Phase ist annähernd konstant und die Fasern können sich im Verhältnis zueinander frei bewegen.

- Eindickung

Beschreibt man die Filtration als einen progressiven Eindickungsvorgang, kann man zwischen der gebildeten Faser-matte und der Suspension keine scharfe Grenze annehmen. Die Faser-Konzentration nimmt kontinuierlich zum Sieb hin zu und die Fasern werden in der Suspension zunehmend demobilisiert. Wasser wird gleichzeitig aus allen Lagen der Suspension abgeführt.

- Formation

Unter der Formation eines Papierblatts versteht man die optisch sichtbare Gleichmäßigkeit. Eine „schlechte“ Formation liegt dann vor, wenn ein Papier „wolkig“ erscheint. Dies bedeutet, dass es viele Flächenelemente gibt, an denen größere Faser- bzw.

Füllstoffanhäufungen im Verhältnis zu den benachbarten Flächen vorhanden sind. Ist der Füllstoffanteil im Papier sehr hoch, besteht besonders die Gefahr von Füllstoffanhäufungen in bestimmten Papierbereichen. Das Papierblatt weist dann eine geringe optische Einheitlichkeit auf.

Die Formation ist vor allem mit der Retention von Füll- und Feinstoff eng verknüpft, da beide Phänomene durch Flockenbildungsprozesse beeinflusst werden. Je positiver sich ein gutes Retentionsmittel auf die Bildung großer und damit leicht filtrierbarer Flocken auswirkt, desto ungünstiger wirkt sich dies auf die Erzielung eines möglichst homogenen Blattgefüges aus. Angestrebt ist hierbei eine weitgehende „Mikroflockung“, d.h. gerade die Bildung kleiner, kompakter Flocken, die sich positiv auf die Entwässerung auswirken und Vermeidung von großen, voluminösen Flocken, die sich optisch als Inhomogenitäten im Blattgefüge äußern und sich daneben auch ungünstig auf Papierfestigkeiten auswirken würden.

2.3.2. Strukturbildungsvorgänge in Faserstoffsuspensionen und bei der Blattbildung

Die Blattbildung ist ein sehr schnell verlaufender, mechanischer Filtrationsprozess. Bei der Filtration einer reinen Faserstoffsuspension, in der keine besonderen Wechselwirkungen auftreten, bildet sich durch die turbulente Strömung eine rein stochastische, ungeordnete Vliesstruktur mit rein zufälligen Masseschwankungen aus.

Weil die Füllstoffe in einem solchen Prozess nur zu einem geringen Anteil im Blatt reteniert werden, müssen chemische Additive (Retentionsmittel) eingesetzt werden, die sowohl mit Füllstoffpartikeln als auch mit den Fasern stark wechselwirken. Durch diese Wechselwirkungen kommt es schon vor dem eigentlichen Filtrationsvorgang in der Stoffsuspension zur Ausbildung von assoziierten Partikelstrukturen.

In der Suspension können sich Homoassoziate von gleichartigen Partikeln und Heteroassoziate aus verschiedenartigen Teilchen ausbilden:

Mögliche Homoassoziate sind:

- Faser-Faser-Flocken
- Füllstoff-Füllstoff-Aggregate
- Additiv-Multimere

Aufgrund dessen, dass praktisch alle Teilchen eine Oberflächenladung aufweisen, spielen Assoziate unter Gleichartigen eine sehr geringe Rolle. Solche Kontakte entstehen erst bei der Blattverdichtung.

Dagegen wird die Vliesstruktur wesentlich durch die schon vorgebildeten Heteroassoziate maßgebend beeinflusst.

Heteroassoziate:

Die Bildung von Heteroassoziaten ist für die Ausbildung der Papierstruktur entscheidend. Es handelt sich durchwegs um offene Assoziate, d.h. assoziierte Teilchen können weitere Primärteilchen anlagern. Diese Assoziate kommen durch die Wirkung des Additivs (A) zustande, in dem dieses nach einem der weiter unten beschriebenen Mechanismen Teilchen verbrückt.

An der Bildung von Heteroassoziaten sind im Wesentlichen folgende Komponenten der Stoffsuspension beteiligt:

- Fasern mit defibrillierter Oberfläche, die überwiegend aus Cellulose besteht (**F**)
- Füllstoff bzw. Pigmentteilchen (**P**)
- polymeres Additiv (**A**)

Die Fasern und Füllstoffpartikel sind normalerweise schwach negativ geladen, die verwendeten Additive meistens kationische Polymere. Für das Zustandekommen der Assoziate sind in erster Linie elektrostatische Kräfte verantwortlich. Bei der Trocknung des gebildeten Vlieses entstehen dann zusätzlich Wasserstoffbrücken- und Salzbrückenbindungen.

In Tabelle 1 werden die ersten Schritte der Bildung der verschiedenen Typen von Assoziationen aufgelistet:

Tabelle 1: Arten von strukturbildenden Heteroassoziaten in der Suspension

Art	Kürzel	Primärassoziation	Gleichgewichtskonstante
Faser-Faser-Flocken	FAF	$2 F + A \rightleftharpoons FAF$	$K_{FAF} = \frac{[FAF]}{[F]^2 \cdot [A]}$
Dekorierte Fasern	FAP	$F + P + A \rightleftharpoons FAP$	$K_{FAP} = \frac{[FAP]}{[F] \cdot [P] \cdot [A]}$
Füllstoff-Cluster	PAP	$2 P + A \rightleftharpoons PAP$	$K_{PAP} = \frac{[PAP]}{[P]^2 \cdot [A]}$

Geht man davon aus, dass die weiteren Assoziationsvorgänge analog verlaufen, dann kann man die Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Assoziationstypen aus den Gleichgewichten errechnen. Man erhält die in Tabelle 2 angegebenen Beziehungen.

Tabelle 2: Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Assoziate

Verhältnis von an Fasern direkt gebundenen Füllstoff zu Füllstoff- Cluster	Verhältnis von Faserflocken zu Füllstoff- Cluster	Verhältnis von Faser- Faser-Flocken zu Faser- Füllstoff-Flocken
$\frac{[FAP]}{[PAP]} = \frac{K_{FAP}}{K_{PAP}} \cdot \frac{[F]}{[P]}$	$\frac{[FAF]}{[PAP]} = \frac{K_{FAF}}{K_{PAP}} \cdot \frac{[F]^2}{[P]^2}$	$\frac{[FAF]}{[FAP]} = \frac{K_{FAF}}{K_{FAP}} \cdot \frac{[F]}{[P]}$

Man erkennt, dass das Verhältnis der Flockenarten nicht von der Menge an Additiv abhängt. Die absolute Menge von Assoziaten steigt bei Gültigkeit dieses einfachen Modells linear mit der Konzentration an Additiv.

Abbildung 12 veranschaulicht die beschriebenen Verhältnisse.

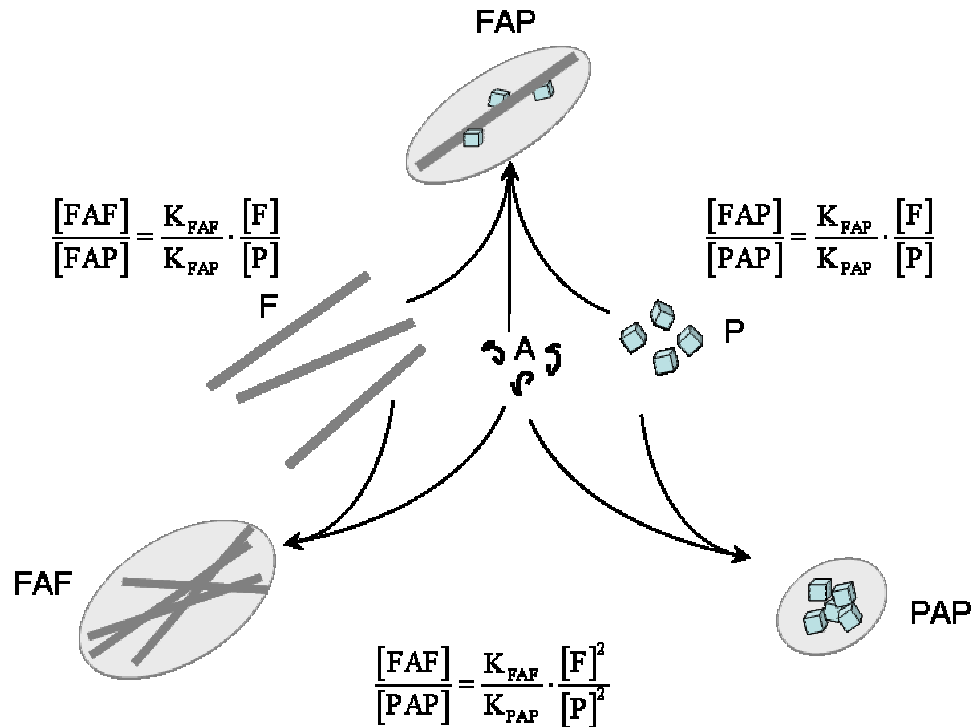


Abbildung 12: Schematische Darstellung der wichtigsten strukturbildenden Assoziationsvorgänge in einer Stoffsuspension

Welche Art von Assoziaten überwiegend gebildet wird, hängt im Wesentlichen von den Assoziations-Gleichgewichtskonstanten des Additivs ab. Heute macht man implizit von diesem Sachverhalt Gebrauch, indem man die verschiedensten Retentionsmittel für ein bestimmtes Stoff-System praktisch ausprobiert, um die gewünschten Ergebnisse zu erhalten. Dabei wird zunächst auf eine maximale Füllstoffretention hin optimiert und die indirekten Wirkungen der Flockenbildung nicht beachtet, so lange nicht dadurch besondere Schwierigkeiten (z.B. schlechte Formation, Ablagerungen etc.) entstehen.

In dieser vorliegenden Arbeit wurde versucht, etwas weitergehende Informationen über die Ausbildung der Assoziate zu gewinnen und auch deren indirekte Wirkungen auf die Blatteigenschaften, insbesondere optische und mechanische Blatteigenschaften, zu betrachten.

2.3.3. Optische Eigenschaften

Papier hat eine komplexe Struktur, die hauptsächlich aus einem Fasernetz, Pigment-Partikeln und Luft besteht. Das Licht wird von den Faser- und Pigmentoberflächen in der Oberflächenschicht und innerhalb der Papierstruktur reflektiert und gestreut. Das Licht dringt außerdem in die Cellulosefasern und Pigmente ein und ändert dabei seine Richtung. Ein Teil des Lichtes wird absorbiert, und der Rest geht hindurch in die Luft und wird von weiteren Fasern und Pigmenten noch einmal gestreut, reflektiert und gebrochen. Nachdem das Licht wiederholt reflektiert und gebrochen wurde, erreicht ein bestimmter Lichtanteil wieder die Papieroberfläche und tritt dann in allen möglichen Winkeln aus der Oberfläche

aus. Wir nehmen nur die austretenden Strahlen und nicht alle Reflexionen und Brechungen wahr, die innerhalb der Papierstruktur stattfinden. Abbildung 13 stellt die dominierenden optischen Phänomene dar, die im Blatt auftreten, wenn Licht auf Papier fällt.

Ein Teil des einfallenden Lichtes verlässt das Papier auf der Rückseite als Durchlicht, während das restliche Licht von der Cellulose und den Pigmenten absorbiert oder in Richtung des einfallenden Lichts zurückgestreut wird. Neben der Reflexion, der Brechung und der Absorption gibt es einen vierten Effekt, der Ablenkung genannt wird. In der Papiertechnologie wird mit Ablenkung nur ein Aspekt des Lichtstreuungsphänomens bezeichnet. Ablenkung findet dann statt, wenn Licht auf Partikel oder Poren fällt, deren Größe vergleichbar mit der Wellenlänge des Lichts ist. Diese kleinen Elemente schwingen angeregt durch die Lichtschwingung und fungieren so als Stellen für neue Lichtquellen, die phasenverschoben Streulicht aussenden. Wenn die Partikel oder Poren kleiner sind als die Hälfte der Lichtwellenlänge, ist das emittierte Licht weitgehend mit dem einfallenden in Phase und die Streuung bzw. Brechung nimmt ab.

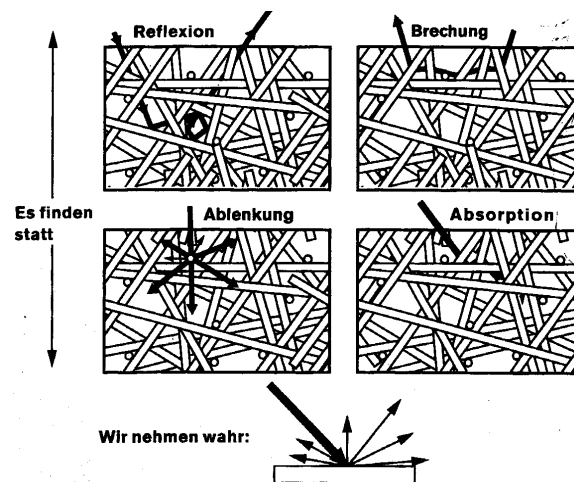


Abbildung 13: Optische Phänomene des Licht an Papier[26].

Vom Standpunkt der Papiertechnologie aus betrachtet, ist eine hohe Lichtstreuung gut, weil das Papier dann opaker wird und damit eine höhere Deckkraft entfaltet und gleichzeitig heller bzw. weißer erscheint. Die gebräuchlichsten Pigmente wie Kaolin und Calciumcarbonat haben ungefähr dieselbe Brechzahl wie Cellulose; deswegen sind für die Lichtstreuung in erster Linie die Bereiche wichtig, in denen sie mit Luft in Berührung kommen. An den direkten Kontaktflächen zwischen Fasern und Pigmentteilchen tritt praktisch keine Lichtstreuung auf. Kleine einzelne Pigmentpartikel, die isoliert auf den Faseroberflächen verteilt sind, entfalten eine große spezifische Grenzfläche gegen Luft und lösen daher eine intensive Lichtstreuung aus [26].

Für die Optimierung der optischen Eigenschaften müssen deshalb Retentionsmittel gefunden werden, mit denen eine große Menge von Füllstoffen reteniert werden kann und gleichzeitig eine gleichmäßige, feinteilige Füllstoffverteilung gewährleistet ist, bzw. möglichst kein direkter Kontakt zwischen einzelnen Pigmentpartikeln entsteht.

Die Messung optischer Eigenschaften von Zellstoff und Papier wird in erster Linie auf Grundlage der diffusen Licht-Remission durchgeführt.

2.3.1.1 Weißgrad

Die Helligkeit eines Papiers steigt mit dem Remissionsgrad (Anteil an remittierten Licht im Verhältnis zum eingestrahnten). Wenn dabei kein Spektralbereich im sichtbaren Spektrum bevorzugt ist, erscheint das Papier unbunt, bei großer Helligkeit weiß.

Weiß ist allerdings eine subjektiv empfundene Eigenschaft. Die meisten Menschen empfinden, dass die Weißkeit ansteigt, wenn der Stoff einen bläulichen Farbton hat. Es wird also deutlich, dass Weiß in bestimmter Weise einen Aspekt der Farbempfindung darstellt und dass jede Messung von Weißgrad auch auf der Messung von Farbe basieren muss. Die einfachste genormte Näherung an eine korrekte Weißbeschreibung stellt der spektrale Reflexionsfaktor R_{457} dar, der bei einer Wellenlänge von $\lambda = 457 \text{ nm}$ bestimmt wird. Dieser Faktor wird mit dem eines Weißstandards (feinkristallines, verpresstes Bariumsulfat) verglichen. Der durch den Weißstandard remittierte Lichtanteil wird per definitionem als ein Weißgrad von 100% definiert. Die Größe „Weißgrad“ ist genormt und wird bei der Weißcharakterisierung von Papier und dessen Füllstoffen noch immer bevorzugt [27].

2.3.1.2 Opazität

Der Grad der Lichtundurchlässigkeit bzw. das Deckvermögen eines Papiers wird Opazität genannt. Sie ist ein indirektes Maß dafür, wie stark der Hintergrund durch ein Blatt durchscheint.

Sie wird berechnet als Verhältnis des Reflexionsfaktors eines einzelnen Blattes Papier über einem schwarzen Hohlkörper im Verhältnis zum Eigenreflexionsfaktor (Reflexion eines maximal optisch dichten Blattstapels), multipliziert mit 100. Die quantitative Bewertung der Opazität entspricht Formel 1.

$$O = \frac{R_0}{R_\infty} \cdot 100 [\%]$$

O = Opazität

R_0 = Reflexionsfaktor eines Probeblatts über einer vollkommen schwarzen Unterlage in [%]

R_∞ = Eigenreflexionsfaktor eines Probeblatts über einem Stapel von Blättern des gleichen Papiers, der dick genug ist, kein Licht hindurch treten zu lassen in [%]

Formel 1: Formel zur Berechnung der Opazität

Füllstoffe erhöhen die Opazität im Papier. Die opazitätserhöhende Wirkung der Füllstoffe kommt durch die vermehrte Lichtstreuung des Papiers zustande, bei der drei Phänomene eine Rolle spielen:

- die Lichtstreuung an den Füllstoffteilchen selber
- die Lichtstreuung durch Offenhalten der sonst durch direkten Faser-Faser-Kontakt verlorenen freien Faseroberfläche und

- die Lichtstreuung durch die äußere Faserfibrillierung, deren Zusammenklappen beim Trocknen durch den Füllstoff teilweise verhindert wird.

Die opazitätserhöhende Wirkung ist bei den verschiedenen Füllstoffen unterschiedlich. Sie ist abhängig vom Brechungsindex, der spezifischen Oberfläche, der Teilchengröße und der Teilchenform des Füllstoffs [26].

2.3.4. Mechanische Eigenschaften (Reißlänge und Bruchkraft)

Nicht nur die Weiße und die Opazität, sondern auch die Reißfestigkeit des Papiers wird durch den Füllstoffgehalt beeinflusst. Normalerweise erwartet man, dass die Reißfestigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt bei gleich bleibender Dichte des Blatts sinkt, da die Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern durch die Füllstoffteilchen vermindert wird. Tritt aber der Fall ein, dass die Füllstoffteilchen agglomerieren, dann ist der resultierende Festigkeitsverlust geringer [28], denn dann belegen diese einen geringeren Anteil der Faseroberfläche und stören in Summe nicht so viele mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Fasern wie bei gleichmäßiger Verteilung.

Reißlänge und Bruchkraft

Zur Charakterisierung der Reißfestigkeit wird in der Papierindustrie noch immer die abgeleitete, anschauliche Größe „Reißlänge“ benutzt.

Unter der Reißlänge versteht man die Länge eines überall gleich breiten Streifens Papier, der einseitig frei aufgehängt durch sein Eigengewicht gerade am Aufhängepunkt reißt. Die Reißlänge ist ein Maß für die Reißfestigkeit eines Papiers und wird aus der Bruchlast und dem Flächengewicht errechnet. Die Reißlänge sinkt bei gleicher Reißfestigkeit mit der Dichte und der Dicke des Papiers.

Eine physikalisch unmittelbar nur für die Reißfestigkeit charakteristische Größe ist der Bruchwiderstand. Unter der genormten Größe Bruchwiderstand P wird die Höchstkraft verstanden, die zum Zerreißen einer Probe von bestimmter Breite erforderlich ist [29].

2.3.5. Verhalten einer Stoffsuspension bei der Papierherstellung

Eine für die Bildung von Papier verwendete Stoffsuspension ist ein komplexes System, in dem viele verschiedene Wechselwirkungen zwischen den Komponenten stattfinden. Obwohl einige dieser Interaktionen gut kontrollierbar sind und günstige Wirkungen auf das Herstellungsverfahren haben, sind viele andere nicht direkt kontrollierbar und können die Produktion ungünstig beeinflussen, [25].

Eigene Beispiele der Phänomene, die auf solchen Wechselwirkungen beruhen, sind:

- Flockung von Fasern
- Anhäufung von Feinstoffen und Füllstoffen (Aggregation und Adsorption auf Fasern)
- Bildung einer Hydratschicht auf Fasern, Feinstoffen, Stärke, usw.
- Adsorption von Polymeren auf den Schwebepartikeln
- Interaktion von Polymeren untereinander

- Neutralisierung von Ladungen
- Lösungs/Fällungs-Gleichgewichte anorganischer Salze
- Beeinflussung der Micellenbildung oberflächenaktiver Stoffe

Aufgrund des Verhältnisses von Oberfläche eines kleinen Partikels in der Suspension und seiner Masse, ist ein wesentlicher Anteil seiner Moleküle auf der Oberfläche und daher den Wirkungen von nahen Molekülen ausgeübten Nebenvalenzkräften ausgesetzt. Diese Wechselwirkungen können zu einem Energieüberschuss auf der Oberfläche der Partikel oder an einer Grenzfläche zu einem anliegenden Teilchen führen. Dieser Energieüberschuss hat einen markanten Einfluss auf das Verhalten der Oberfläche der schwebenden Stoffteilchen und modifiziert daher das chemische Verhalten des Systems.

Die Grenzflächenenergie ist die treibende Kraft für die Aggregationstendenz suspendierter Teilchen. Sie steigt mit der spezifischen Oberfläche und der Teilchenanisotropie an. Der Aggregationstendenz wirkt die thermische Bewegung (Entropie) entgegen. Diese ist stark temperatur- und konzentrationsabhängig.

Wenn die kontinuierliche Phase Wasser ist, wie im Falle von Papier-Stoffsuspensionen, spielt insbesondere die Hydrophilie bzw. partielle Hydrophobie der dispersen Phase eine entscheidende Rolle.

Die Bedeutung teilweise hydrophober Systeme hängt mit ihrer Ablagerungs- und Assoziationstendenz zusammen, wobei sich an den Grenzflächen besondere Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewichte ausbilden. Eines der Ziele der Papierhersteller war immer, dieses Ablagerungs- und Assoziationsverhalten zu kontrollieren, um ein makroskopisch homogenes Blatt Papier zu erhalten, und gleichzeitig eine maximale Retention und optimale Entwässerung zu erzielen.

2.3.5.1 Die elektrostatischen Eigenschaften von Papierstoffsuspensionen

Die meisten Körper entwickeln, wenn sie in ein polares Medium eingeführt werden, eine elektrische Ladung auf ihrer Oberfläche durch Prozesse wie Ionisierung, spezifische Adsorption und Ladungsdefekte infolge Ionenauflösung. Diese elektrostatische Ladung verursacht, dass gleichartige kolloidale Partikel einander abstoßen und verringert die Tendenz, größere Stoffteilchen zu bilden. Gleichzeitig werden entgegengesetzte geladene Ionen oder Gegen-Ionen angezogen.

Kombiniert mit der Neigung der Stoffteilchen, sich aufgrund thermischer Bewegung zu verteilen, verursacht dies eine Bildung einer elektrostatischen Doppelschicht an der Teilchenoberfläche. Wenn eine der Phasen sich tangential in Bezug auf die andere bewegt, kann man die so genannten „elektrokinetischen Effekte“ beobachten. Diese elektrokinetischen Effekte wurden Anfang des 19. Jahrhunderts entdeckt, seitdem wurden viele Theorien entwickelt, um sie zu erklären [30].

Cellulosestoffe sind dielektrische Materialien, fähig eine elektrostatische Oberflächenladung zu entwickeln [31], was große Bedeutung für das Papierherstellungsverfahren hat.

Cellulose selbst ist im ganzen praktisch bedeutsamen pH-Bereich negativ geladen. Im Falle von Cellulosefasern wird die Ladung der Oberfläche hauptsächlich durch die Dissoziation existierender anionischer Fremd-Gruppen verursacht [20]. Wie die sicher stattfindende

Adsorption von Ionen auf der Oberfläche die Ladung zusätzlich beeinflusst, ist jedoch nicht genau bekannt.

Die in Cellulosefasern vorhandenen ionisierbaren Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phenol- und Hydroxylgruppen. In der konventionellen Papierherstellung sind die Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen die hauptsächlich verantwortlichen für die Oberflächen-Ladung der Fasern [32-34].

Carboxyl-Gruppen können auch in den nicht-cellulosischen Bestandteilen vorkommen, die im Rohstoff vorhanden sind, oder sie können während der Mahlung und der Bleiche des Faserstoffs erzeugt werden. Sulfonsäure-Gruppen werden normalerweise bei der Zellstoffherstellung, z.B. während der Behandlung mit Sulfit eingeführt.

Die Anwendung der Konzepte der elektrokinetischen Phänomene wie des Zeta-Potenzials spielt in der Papierchemie eine wichtige Rolle für das Studium der Stabilitäts-Eigenschaften der Stoffsuspension. Es soll daher zunächst das Modell einer elektrostatischen Doppelschicht erklärt werden.

2.3.5.2 Elektrische Doppelschicht

Aufgrund der Oberflächenladung kommt es an suspendierten Teilchen zur Ausbildung einer „elektrischen Doppelschicht“, in der aber die Oberflächenladung durch eine entsprechende Anzahl von entgegengesetzt geladenen Ladungsträgern (Gegenionen), die sich in der Flüssigphase in der Umgebung der Oberflächenladung anreichern, teilweise kompensiert wird (Abbildung 14).

Wird ein ungeladenes Teilchen in Wasser gegeben, kommt es durch Adsorption von Ionen, die im Fabrikationswasser immer vorhanden sind (Protolysse des Wassers, Verunreinigungen, etc.) ebenfalls zur Ausbildung einer Oberflächenladung.

Flüssig-Flüssig-Grenzflächen in Emulsionen verhalten sich wie Fest-Flüssig-Grenzflächen und bilden ebenfalls elektrische Doppelschichten aus, beispielsweise bei der Zugabe von Tensiden bzw. Stabilisatoren zu Öl-Wasser-Emulsionen. Analog dazu können auch hydrophobe Teilchen behandelt werden, um sie in Wasser zu dispergieren, indem Polymere, die auf der Oberfläche adsorbieren, eingesetzt werden.

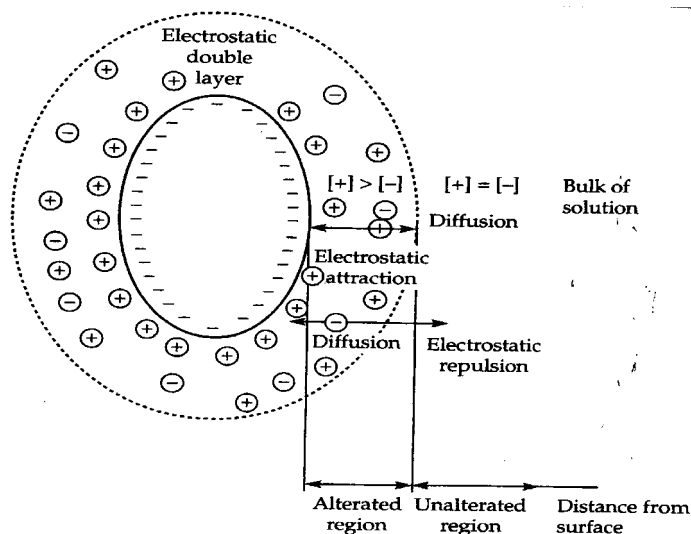


Abbildung 14: Elektrostatische Doppelschicht[25].

2.3.5.3 Bestimmung der rheologisch wirksamen elektrostatischen Ladung (ζ -Potenzial)

Die übliche Methode der Charakterisierung einer Doppelschicht ist, deren Zeta-Potenzial zu messen. Das Zeta-Potenzial beschreibt nicht direkt die Struktur der diffusen Schicht; es ist ein theoretischer Wert, der aus den experimentellen elektrokinetischen Größen errechnet wird. Zur Vereinfachung sollen die Vorgänge an einem kugelförmigen Teilchen erläutert werden.

In Abbildung 15 ist das Potenzialmodell für suspendierte Partikel dargestellt.

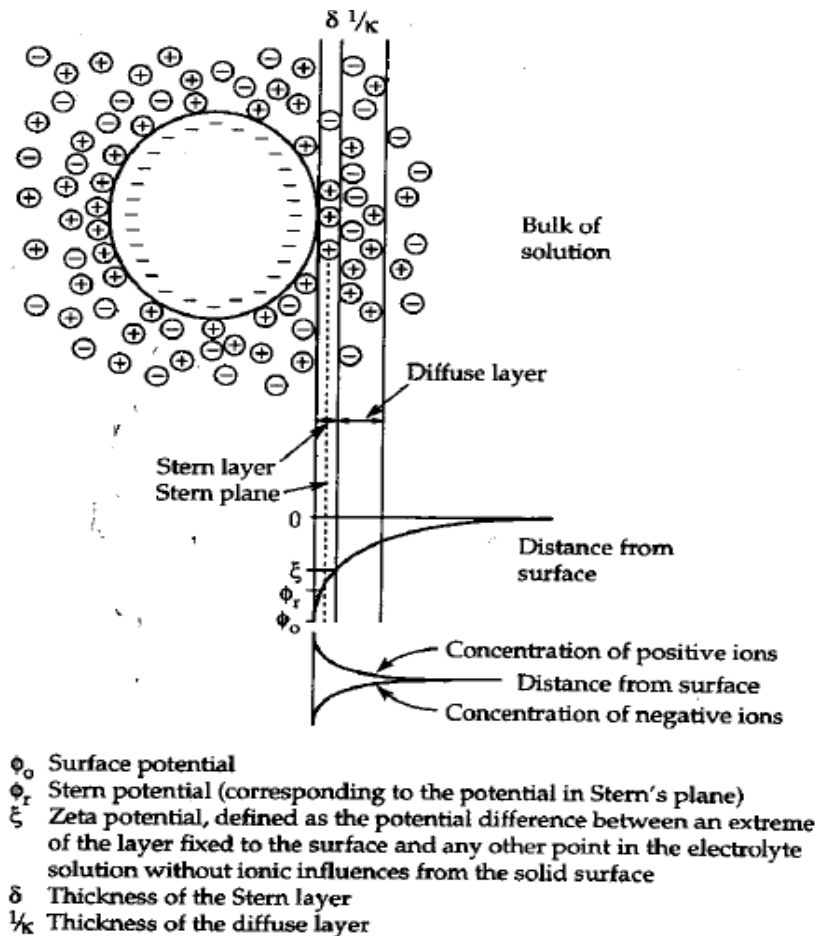


Abbildung 15: Potenzialmodell für kleine anionische Partikel [25].

Durch die Oberflächenladung hat das Teilchen ein elektrisches Grundpotenzial, das als Nernst-Potenzial bezeichnet wird und als solches nicht direkt zugänglich ist. Direkt an der Phasengrenzfläche lagert sich eine Schicht aus Gegenionen an, an deren Grenze das sogenannte Stern-Potenzial herrscht. Diese mono- bis bimolekulare Schicht trägt den Namen Stern – Schicht. Anschließend folgt die diffuse Doppelschicht, die sich durch das Vorhandensein zusätzlicher negativer Ionen auszeichnet. Im Gegensatz zum Nernst- und Stern-Potenzial, die beide nicht direkt gemessen werden können, ist es möglich, mit Hilfe

von elektrokinetischen Messungen das Potenzial an der fest/flüssig Scherfläche zu bestimmen, das als Zeta-Potenzial bezeichnet wird.

Durch die an die Teilchenoberfläche adsorbierten Gegenionen kann das Nernst- Potenzial so weit abgeschwächt werden, dass die bei kurzen Distanzen immer wirksamen van der Waalschen Anziehungskräfte zwischen sich temporär berührenden Partikeln die Abstoßungskräfte überwinden können und es zur Flockenbildung kommt. Sind in der wässrigen Lösung dagegen nur wenige Ionen enthalten, d. h. ist die Ionenkonzentration und damit die Ionenstärke im Verhältnis zur Ladungsdichte des geladenen Teilchens gering, so wird die abstoßende Wirkung nicht aufgehoben. Theoretisch ist die Anziehungskraft und damit die Flockenbildung von Teilchen am größten, wenn das Zeta-Potenzial an der Scherfläche null wird. Man spricht dann vom isoelektrischen Punkt.

2.3.5.4 Messung des Zeta-Potenzials (ζ -Potenzial)

Elektrisch geladene Partikeln erfahren in einem elektrischen Feld eine Kraft, die zu einer translatorischen Bewegung dieser Teilchen führen kann. Dies gilt auch für Partikeln in wässriger Lösung, weil diese Partikeln einschließlich der fest daran gebundenen Ionen (und Hydrathülle) oftmals eine Nettoladung aufweisen.

Werden diese Partikeln durch ein elektrisches Feld beschleunigt, kommt es zu einer Relativbewegung zwischen dem Partikel einschließlich der fest daran gebundenen Hydrathülle sowie der in dieser Hydrathülle befindlichen Ionen einerseits und den übrigen Ionen der Doppelschicht andererseits. Diese Relativbewegung führt zu einer Scherung an einer vorgestellten Scherfläche.

Das Potenzial an der Scherfläche ist durch Anlegen eines elektrischen Feldes anhand der sich einstellenden Strömungsgeschwindigkeit messbar und wird als elektrokinetisches Potenzial bzw. als ζ -Potenzial bezeichnet. Der Abstand der Scherfläche von der Partikeloberfläche, an der das Potenzial gemessen wird, ist allerdings nicht exakt detektierbar. Er ist nicht identisch mit der Grenze von Stern- und diffuser Schicht, weil sich bei der ζ -Potenzial- Messung auch Ionen, die nicht Teil der Sternschicht sind, mit den Partikeln mitbewegen können [35].

2.3.5.5 Bedingungen für eine stabile Faserstoffsuspension

Die Stabilität einer Suspension hängt im Allgemeinen von der Anzahl, Größe und den Oberflächeneigenschaften der festen Stoffteilchen der dispersen Phase und der relativen Dichte der homogenen Phase (des Dispersionsträgers) ab. Das Vorhandensein der elektrostatischen Doppelschicht bewirkt Abstoßung zwischen den Stoffteilchen, die dazu neigen, so lange isoliert zu bleiben, so lange das wirksame Zeta-Potenzial ausreichend hoch ist. Um diesen Mechanismus und die die Stabilität der Suspensionen beeinträchtigenden Faktoren zu erklären, ist es notwendig, die einwirkenden Kräfte zwischen den schwebenden Stoffteilchen zu analysieren. Die folgende Analyse basiert auf der Arbeit von Vermey und Oberbeek (1948) und Landau-Derjaguin (1969) über die Stabilität von Suspensionen. Das Ergebnis ihrer Forschung (DLVO Theorie) ist heute noch gültig.

Laut DLVO Theorie existieren die folgenden Arten von Kräften zwischen den schwebenden Stoffteilchen:

- Abstoßende Kräfte und

- Anziehende Kräfte

2.3.5.5.1 Abstoßende Kräfte

Entsprechend DLVO Theorie bestehen die folgenden abstoßende Kräfte zwischen Schwebepartikeln :

- Kräfte elektrostatischen Ursprungs, die durch die elektrostatische Doppelschicht um die schwebenden Stoffteilchen erzeugt werden. Diese Kräfte hängen von der Entfernung der Stoffteilchen und der Größe der Oberflächenladung ab, die indirekt vom pH abhängig ist. Elektrische Interaktionen werden auch von der Natur und Konzentration des Elektrolyts beeinflusst, aber für eine gegebene Oberflächenladung sind sie unabhängig von der chemischen Natur der Stoffteilchen.
- Direkte Abstoßung, die stattfindet, wenn sich zwei Stoffteilchen so nahe kommen, dass ihre Elektronenwolken aufeinander einwirken. Diese Kraft ist nicht von Bedeutung für die spontane Koagulation, aber sie kann für die Wiederdispergierung wichtig sein.

2.3.5.5.2 Anziehende Kräfte

Entsprechend der DLVO Theorie wirken die folgenden anziehenden Kräfte zwischen Schwebepartikeln:

- London und van der Waals Kräfte sind anziehende Kräfte, verursacht durch Elektronenpolarisierungs-Wechselwirkungen der Atome und Moleküle. Einzeln genommen sind sie schwach, aber da sie auf all den Atomen wirken, ist ihr Totaleffekt insbesondere bei Makromolekülen groß. Zusätzlich treten Keesom-Kräfte oder dipolare Kräfte auf, die zwischen zwei Dipolen wirken; Debye-Kräfte oder Induktionskräfte, die zwischen einem Dipol und einem induziertem Dipol und London-Kräfte oder Dispersionskräfte, die zwischen zwei induzierten Dipolen von nicht-polaren Molekülen wirken.
- Die Keesom Kräfte und die Debye Kräfte nehmen mit der sechsten Potenz des Abstandes ab und werden folglich häufig ignoriert; in einem Flockenbildungsprozess sind die London Kräfte am wichtigsten. Diese resultieren aus einem neutralen Atom, in dem durch Polarisierung ein Dipolmoment entsteht, das schnell schwankt, dabei wird ein nahes Fremdatom polarisiert und so Anziehung hervorgerufen.

In grober Näherung ist die Gesamtenergie einer großen Zahl von Atomen proportional zur Summe der Energien der einzelnen Atome, und die anziehende Energie ist bei nicht sehr nahem Kontakt umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung zwischen den Stoffteilchen.

Die Anziehungskräfte hängen ab von

- der Natur der Partikel
- dem Abstand zwischen ihnen
- der Natur der kontinuierlichen Phase
- ihrer gegenseitigen Orientierung, im Falle von anisotropen Teilchen

Zusätzlich können noch auftreten:

- anziehende Kräfte zwischen magnetischen Partikeln

- anziehende Kräfte zwischen magnetisierten Stoffteilchen, die dazu tendieren, sich nach gegennamigen Polen auszurichten.

2.3.6 Einfluss der chemischen Additive auf Flockung und Papierstruktur (Flockungsmechanismen)

Die Gleichmäßigkeit der Massenverteilung des Papiers (Formation) hängt von den inhärenten Eigenschaften seiner Bestandteile und deren Wechselwirkung mit den Retentionsystem ab. Um die Formation Papiers zu erklären, muss man die Mechanismen der Flockenbildung und die Wirkung der verschiedenen polymeren Additive auf diese betrachten.

2.3.6.1 Mechanismen der Destabilisierung in Faserstoffsuspensionen

Fasern, Feinstoffe und die meisten Füllstoffe haben eine negative Ladung auf der Oberfläche, die positive Ionen aus der Lösung anziehen. Dies verursacht ein Zeta-Potenzial, welches das Ausmaß der abstoßenden Kräfte bestimmt. Gegen diese wirken die anziehenden London- und van der Waals Kräfte, die überwiegend von der Schwankung der molekularen Dipolmomente erzeugt werden.

Daher gibt es zwei Wege zur Destabilisierung von Suspensionen:

- Reduzierung der abstoßenden Kräfte, oder
- Erhöhung der anziehenden Kräfte

Folglich hängt der Mechanismus der Flockung von der Natur der Partikel und vom Typ der eingesetzten Additive ab, da diese die Bedingungen in der elektrostatischen Doppelschicht verändern und Instabilität verursachen, wobei die abstoßende Kräfte reduziert werden, während bei anderen die Bindungsenergie zum Tragen kommt, um Partikel zusammen zubinden. Es sollte auch daran erinnert werden, dass destabilisierte Partikel an anderen Partikeln anhaften können, um Aggregate zu bilden, spontan oder mit Hilfe eines Agens, das Bindungen zwischen den Partikeln ausbilden kann. Dies sind normalerweise schwache Bindungen, so dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung stabiler Aggregate umgekehrt proportional zur im System wirkenden Scherenergie ist.

Der Flockungsprozess ist das Ergebnis zweier unterschiedlicher und unabhängiger Faktoren:

- Reduzierung des Zeta-Potenzials der kolloidalen elektrostatischen Doppelschicht durch Zugabe und Adsorption von gegenamig geladenen Verbindungen oder Ionen,
- Agglomeration ungeladener Kolloide als Ergebnis von Zusammenstößen verursacht durch mäßiges Rühren oder Schütteln.

Die Ausdrücke „Koagulation“ und „Flockung“ werden meistens ohne Unterschied in der Chemie benutzt, um das Aggregationsverfahren zu beschreiben, aber einige Autoren benutzen eine eine detailliertere Definition abhängig von der Art

- der gebildeten Flocken (kompakt oder weniger kompakt),
- des eingesetzten Flockungsmittels, (anorganisch oder organisch),
- des Flockungsmechanismus (Reduzierung von abstoßenden Kräften oder Bildung von Aggregate durch anziehende Kräfte), und so weiter[36].

Zum Beispiel benutzen La Mer und Headly den Terminus „Koagulation“ zur Beschreibung der Destabilisierung von kolloidalen Dispersionen unter Anwendung von Ionen, die eine Reduzierung des Zeta-Potenzials der Partikel verursachen, und den Terminus „Flockung“ für eine Zusammenlagerung von Teilchen von kolloidalen Suspensionen unter Wirkung von langkettigen Polymeren, die Brücken zwischen festen Partikeln bilden.

Diese Definitionen wurden nicht generell akzeptiert, da normalerweise eine Kombination beider Prozesse auftritt und dasselbe Additiv gleichzeitig beide Phänomene produzieren kann. Deswegen benutzen viele Autoren den Terminus „Flockung“ unabhängig vom dabei ablaufenden Mechanismus.

Die wichtigsten Flockungsmechanismen sind folgende [11, 12,20,32-34,37]:

Flockung durch einfache niedermolekulare Elektrolyte:

- Kompression der elektrostatische Doppelschicht
- Ladungsneutralisierung
- Heterokoagulation;

Flockung durch einfache polymere Ein-Komponenten-Systeme:

- Mosaikhftung: Adsorption von Polyelektrolyten unter Bildung komplementärer Ladungsmuster
- Direktbindung über Wasserstoffbrücken
- Brückenbindung: Adsorption von verbrückenden Makromolekülen ;

Flockung durch Mehrkomponenten-Polymer-Systeme:

- Komplex-Flockenbildung basierend auf elektrostatischen Wechselwirkungen gelöster Polyelektrolyte
- Komplex-Flockenbindung basierend auf elektrostatischer Wechselwirkung mit Micropartikeln
- Komplex-Flockenbindung basierend auf nicht-ionischer Wechselwirkung
- Komplex-Flockenbindung basierend auf „Pfropfung“.

Diese Flockungsmechanismen können allein oder in Kombination wirken, abhängig von den Eigenschaften der Partikel und Polymeren in der Lösung. Außerdem kann, abhängig von den Prozessbedingungen in der Papiermaschine, ein Mechanismus einem anderen Platz machen. Eine allgemeine Studie der Adsorption wurde von Lykleme (1998) veröffentlicht [38].

2.3.6.1.1 Kompression der elektrostatischen Doppelschicht

Wenn in einer Suspension negativ geladener Partikel durch Neutralsalzzugabe die Ionen-Stärke zunimmt, wird auch die Konzentration an Kationen im Wasser höher und die Dicke der diffusen elektrostatischen Doppelschicht, die zur Kompensation der Oberflächenladung der Partikel erforderlich ist, nimmt ab. Dies erlaubt den Stoffteilchen, näher zusammen zu rücken, wobei die anziehenden Kräfte zwischen ihnen in Kraft treten und die Suspension destabilisiert wird. Dieser Prozess findet in Gegenwart von anorganischen Salzen (NaCl, CaCl₂, etc.) statt, besonders in Gegenwart von einwertigen und mehrwertigen Ionen, die hauptsächlich die diffuse Schicht beeinträchtigen und deshalb einen Einfluss auf das Zeta-Potenzial der Suspension haben. Mehrwertige Ionen komprimieren die elektrostatische Doppelschicht stärker als einwertige [33].

Ein Nachteil der Verwendung von Salzen als Flockungsmittel bei der Papierherstellung ist, dass Salzionen aus dem rückgeführten, geklärten Prozess-Wasser („Weißwasser“) entfernt werden müssen, da sie die Wirkung der Papieradditive beeinträchtigen und die Korrosion erhöhen [27].

2.3.6.1.2 Reduzierung des elektrokinetischen Potenzials oder Ladungsneutralisation

In den Fällen, in denen eine spezifische Adsorption von Gegen-Ionen auf der Oberfläche des Partikels stattfindet, führt das zu einer Reduzierung des Zeta-Potenzials, was die Abstoßungskräfte und das Maximum des Wechselwirkungs-Energiepotenzials beträchtlich verringert. Dies erlaubt, dass anziehende Kräfte wirksam werden können und leichter Koagulation der Stoffteilchen eintritt [36].

Dieser Mechanismus funktioniert, wenn Kationen chemisch mit negativ geladenen Partikeln reagieren und so deren Ladung teilweise oder ganz neutralisieren. Die Koagulation tritt dabei bevorzugt in der Nähe des iso-elektrischen Punkts des Systems auf, deswegen betrachtet man diesen Typ von Flockung als einen Prozess der Ladungsneutralisation.

Nicht alle Kationen haben die gleiche abschwächende Wirkung auf das elektrokinetische Potenzial: der Effekt hängt besonders stark von der Wertigkeit ab. Je höher diese ist, desto höher fällt bei einer bestimmten Elektrolyt-Konzentration die Erniedrigung des elektrokinetischen Potenzials aus. Die üblicherweise für diesen Zweck benutzten Elektrolyte sind Aluminium- und Eisensalze. Abhängig vom pH-Wert des Hilfsmittels werden diese Salze ganz oder teilweise hydrolysiert, und das Ausmaß der Adsorption auf den Partikeloberflächen hängt vom Grad der Hydrolyse des koagulierenden Mittels ab. Riddick (1965) stellte eine empirische Korrelation zwischen der kolloidalen Stabilität anionischer Systeme und dem Zeta-Potenzial fest, die in Tabelle 3 zusammengefasst wird.

Tabelle 3: Veränderung der kolloidalen Stabilität mit dem Zeta-Potenzial[25].

Zeta-Potenzialwerte	Suspensionseigenschaften
+ 3 bis 0 mV	Maximale Agglomeration und Niederschlagsbildung
- 1 bis -5 mV	Ausgezeichnete Agglomeration und Niederschlagsbildung
- 5 bis -10 mV	Gute Agglomeration und Niederschlagsbildung
-11 zu – 20 mV	Beginnen der Agglomeration
-21 zu – 30 mV	Geringfügige Stabilität
-31 zu – 40 mV	Kein Aggregate. Mittlere Stabilität
-41 zu – 50 mV	Gute Stabilität
-51 zu – 60 mV	Sehr gute Stabilität
-61 zu – 80 mV	Ausgezeichnete Stabilität
-81 zu – 100 mV	Maximale Stabilität

2.3.6.1.3 Elektrostatische Anziehung oder Heterokoagulation

Wenn die Komponenten einer Suspension eine Oberflächenladung unterschiedlichen

Vorzeichens haben, kann aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen den Partikeln mit unterschiedlicher Ladung Flockung auftreten.

Ein Beispiel für eine solche Heterokoagulation ist die Anlagerung von positiv geladenen Füllstoffen und Nassfestmitteln auf negativ geladene Faserstoffe. Aus diesem Grund wird mitunter die Ladung des Füllstoffs modifiziert, um dessen Retention zu verbessern.

In solchen Systemen reagiert der Flockungsprozess hoch sensibel auf eine Erhöhung in der Konzentration des organischen oder anorganischen gelösten und kolloidalen Materials.

2.3.6.1.4 Patchworkmodell (Mosaikmechanismus)

Wenn kationische Polyelektrolyte mit niedrigem oder mittlerem Molekulargewicht (< 100.000) und hoher Ladungsdichte ($> 4 \text{ meq/g}$) den Faser-Suspensionen mit negativ geladenen Partikeln hinzugefügt werden, oder wenn entsprechende anionische Polyelektrolyte kationischen Suspensionen zugegeben werden, geht man davon aus, dass die makromolekularen Stoffe vollständig auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden, wobei sich Domänen positiver oder negativer Ladung bilden [30,39]. In dem Bereich der Teilchenoberfläche, wo das gegennamig geladene Polymer adsorbiert wird, resultiert eine Umladung, während der Rest der Partikeloberfläche ihre Ausgangsladung behält.

Sobald die Elektrolyte adsorbiert worden sind, werden die positiv (oder negativ) geladenen Domänen von gegennamig geladenen Regionen auf der Oberfläche eines anderen Partikels angezogen, so dass der Effekt dieser elektrostatischen Anziehung die Wirkung der van der Waals Kräfte verstärkt bzw. diese infolge der starken Annäherung der Teilchen-Oberflächen zusätzlich wirksam werden lässt. Dies führt zu einer Ansammlung von Partikeln, wie in Abbildung 16 zu sehen ist. Das Ausmaß der Anziehung hängt von der Ladungsdichte des Partikels, vom Prozentsatz der von den umgeladenen Domänen bedeckten Partikeloberfläche und von der Partikelzahl ab. Der optimale Oberflächenbedeckungsgrad für eine maximale Wirkung beträgt 50%. Dieser Prozentsatz nimmt ab, wenn die Größe der Polyelektrolyte zunimmt.

Polyelektrolyte, die überwiegend auf diese Weise wirken, sind Polyethylenimine (PEI), Polyamine und Polyimid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harze. Es gibt direkte Hinweise, dass PEI als Flockungsmittel durch den Patchworkmechanismus wirkt [40].

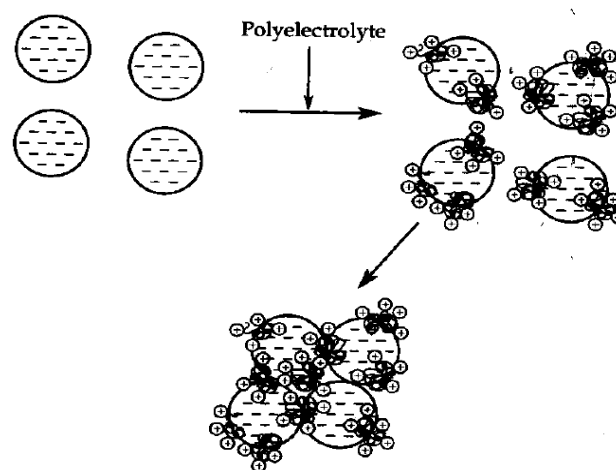


Abbildung 16: Schematisches Modell der Flockenbildung nach dem Patchworkmodell [25].

Dieser Mechanismus produziert “weiche Flocken”, die insbesondere durch turbulente Scherung leicht zerstört werden, aber wieder schnell flocken, wenn die Turbulenz abgenommen hat. Solche weiche Flocken werden in der Papierindustrie benutzt, um die Entwässerung in Maschinen mit niedriger Turbulenz zu verbessern.

Flockung unter diesem Mechanismus muss nicht am iso-elektrischen Punkt des Systems stattfinden, da die Wechselwirkungsenergie sehr stark von der Ladung der lokalen Domänen abhängt. Der Herstellungsprozess kann in diesem Fall daher auch nicht durch Kontrolle der Gesamt-Ladungsbilanz in der Stoffsuspension gesteuert werden, sondern es ist hier notwendig, die Veränderungen in der Größe der Partikeln zu überwachen, um die optimale Dosierung der flockenden Polymeradditive zu bestimmen [41].

Ein Unterschied zwischen der Neutralisierung und dem Mosaikmechanismus ist, dass beim Neutralisationsmechanismus das Ausmaß der Flockung mit dem Elektrolytgehalt kontinuierlich zunimmt, während bei der Bildung von Ladungsdomänen die Flockung wieder abnimmt, sobald das Optimum an Elektrolytgehalt überschritten ist.

Wenn die Molmasse des Polymers reduziert wird, wird das Additiv lockerer und weiträumiger an der Teilchenoberfläche angelagert und die Flockung verläuft zunehmend nach einem Neutralisationsmechanismus.

2.3.6.1.5 Wasserstoffbindungs-Brückenmodell

Ein Weg, um Flockung zu fördern, ist das Hinzufügen eines polymeren Additivs, das die abstoßende Energie zwischen den Stoffteilchen durch das direkte Bilden von Bindungen überwindet. Dieser Mechanismus benötigt Polymere, deren Knäueldimensionen größer sind als die Dicke der elektrostatischen Doppelschicht.

Wasserstoffbindungen sind schwache chemische Bindungen, mit einer Bindungsenergie zwischen 2 und 10 kcal/mol, erzeugt von der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffatomen in einer aktiven Gruppe -OH, -NH₂ oder -COOH, innerhalb der Makromoleküle einerseits, und stark elektronegativen Atomen wie Sauerstoff und Schwefel auf der festen Partikel-Oberfläche andererseits.

Dieser Mechanismus findet sich meist bei natürlichen Polymeren. Diese kommen in Wasser überwiegend als polymolekulare Aggregate und nicht vollkommen gelöst vor. Solche in der Dispersion verteilte, natürliche Polymer“flocken“ haben ein extrem hohes „Molekulargewicht“ und werden sehr leicht auf der Oberfläche der suspendierten Partikel durch Wasserstoffbindungen adsorbiert. Zwischen den adsorbierten Molekülketten und der Partikeloberfläche wirken dann auch noch dipolare und Polarisationskräfte.

Obwohl die Bindungsenergie im Einzelnen niedrig ist, werden normalerweise sehr viele Bindungen zwischen den Molekülen der Flockungsmittel und der Partikel gebildet, wobei die gesamte Bindungsenergie ausreicht, um der gegenseitigen Teilchenabstoßung infolge ihrer Doppelschicht entgegenzuwirken: Auf diese Weise kann es auch in zunächst stabilen Suspensionen zur Bildung von Flocken der Feststoffpartikel kommen.

Dieser Mechanismus tritt bevorzugt bei kaum oder nicht geladenen Hydrogelen auf, die semi-kolloidal gelöst sind. Stärker geladene Polymere lösen sich leichter molekular dispers, wobei die Moleküle in stark aufgeweiteter Knäuelform vorliegen. Diese können auch über

ionische Wechselwirkungen an Feststoffpartikel adsorbieren.

Dennoch hängt dieser Mechanismus vom Lösungszustand der natürlichen Polymere ab. Falls semi-kolloidale Stoffteilchen vorliegen, überwiegt die Flockung durch Wasserstoffbindungen. Wenn das polymere Additiv aber echt molekular gelöst vorliegt (in Form von individuellen, stark aufgeweiteten Molekülen), kommt es nur zur Flockenbildung, wenn sich auch einfache Molekülbrücken mit ionischen, eventuell sogar kovalenten Bindungen ausbilden.

2.3.6.1.6 Polyelektrolyt-Brückenbindungsmodell

Man geht davon aus, dass die Flockung von kolloidalen Stoffteilchen beim Vorhandensein von hochmolekularen ($M > 100.000$) Polyelektrolyten von niedriger oder mittlerer Ladungsdichte und von hohem Molekulargewicht überwiegend durch einen Mechanismus verursacht wird, der auf der Bildung von Brücken aus einzelnen Molekülketten zwischen den Stoffteilchen beruht [33,42,43]. Dieser Mechanismus setzt voraus, dass die Polymerkette von einem Stoffteilchen adsorbiert wird und sich eine Reihe von langen „loops“ und „tails“ ausbilden, die sich in die flüssige Phase über die elektrostatische Doppelschicht hinaus ausdehnen.

Wenn ein anderes Stoffteilchen nahe genug kommt, so dass Segmente einer an einem anderen Teilchen bereits teilweise fixierten Makromolekülkette adsorbiert werden können, wird eine physikalische Bindung gebildet. Diese rudimentären Flocken wachsen weiter und bilden Brücken zu anderen Stoffteilchen, bis ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerfall der Flocken erreicht ist. Das Gleichgewicht tritt auf, weil die Flockung bei der Brückenbildung im Wesentlichen von der Häufigkeit der Kollisionen der suspendierten Partikel abhängt.

Die Reduzierung des Zeta-Potenzials durch Adsorption von gegengeladenen Polymerionen stört auch die Doppelschicht. Dadurch beeinträchtigt die so verringerte Abstoßung zwischen den elektrostatischen Doppelschichten den Flockungsmechanismus kaum. Eine maximale Flockung kann unter Bedingungen erreicht werden, die ganz verschieden vom iso-elektrischen Punkt des Systems sind [44]. Der Prozess kann daher auch in diesem Fall nicht anhand des Zeta-Potenzials, sondern nur durch Verfolgung der Größe der Partikel kontrolliert werden.

Wenn das Polymer die gleiche Ladung wie die Stoffteilchen hat, ist es notwendig, das Oberflächenpotenzial zu reduzieren oder die elektrostatische Doppelschicht zu komprimieren, z.B. durch Abschirmung. Dies bedeutet, dass hier die Flockung nach einem Brücken-Sensibilisierungsmodell verlaufen muss.

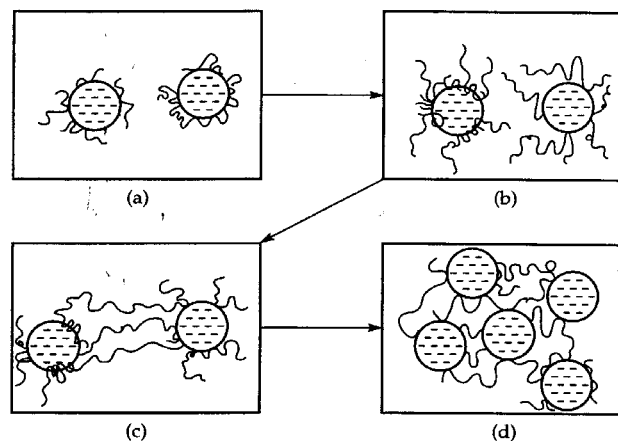
Merril, McCarty and Olso [25] haben das Verfahren der Flockung durch Brückenbildung als einen dreistufigen Prozess wie folgt dargestellt:

- Adsorption des Flockungsmittels auf der Oberfläche
- Zusammenstoß eines Partikels mit einem anderen mit Polymer behafteten Partikel
- Entwicklung der Flocken

2.3.6.1.6.1 Adsorption des Flockungsmittels auf der Oberfläche

Die Brückenbildung setzt voraus, dass die Molekülkette des Flockungsmittels auf die Teilchen-Oberfläche adsorbiert werden kann. Berechnungen beweisen, dass, wenn die spezifische Wechselwirkung der Molekülkette mit der Oberfläche stark ist (Wechselwirkungsenergie E pro Segment ($E > 4kT$), die Zahl der Segmente der Polymermoleküle, die an der festen Oberfläche befestigt sind, direkt proportional zur Molmasse des Polymers ist, und die Polymerketten ganz an der Oberfläche anhaften (Abbildung 17). Wenn die Interaktion schwach ist (Werte für potentielle Energie $< 2 kT$), ist die Zahl der zur Oberfläche angezogenen Segmente proportional zur Quadratwurzel der Molmasse, d.h. wesentlich kleiner. In diesem Fall haften die Moleküle nur an einer Reihe isolierter Punkte. Der Rest der Kette ragt in die flüssige Phase, über die fest-flüssige Grenzfläche hinaus ((Abbildung 17 (b)).

Der Adsorptionsschritt wird beeinflusst durch die Ladungsdichte der Partikel und die Lösungsstruktur der Makromoleküle des Flockungsmittels. Letztere wiederum hängt ab von dessen chemischer Struktur, Löslichkeit und Ladung sowie von Milieufaktoren wie z.B. pH-Wert und Leitfähigkeit (Ionenstärke) der kontinuierlichen Phase.



- a) Der positiv geladene Elektrolyt mit hohem Molekulargewicht wird an der negativen Oberfläche des Partikels adsorbiert
- b) Die Polymerschlingen („Loops“) und Polymerschweife („Tails“) dehnen sich aus (eventuell unterstützt durch ein Dispersionshilfsmittel)
- c) Die Polyelektrolytabschnitte in „Loops“ und „Tails“ werden auf ein zweites Stoffteilchen adsorbiert, sie bilden damit eine Brücke mit anderen Stoffteilchen aus
- d) Bildung von mehrzähligen Aggregate verstärkt die Flockung

Abbildung 17: Flockenbildungsphasen bei einem Brückenbindungsmechanismus für anionische Partikel[25].

Obwohl dieser Mechanismus bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht normalerweise auftritt, kann es vorkommen, dass sich weder „Loops“ noch „Tails“ ausbilden. Dies hängt u.a. auch davon ab, wie lang die Polymere mit der Oberfläche in Kontakt bleiben, sowie von den Eigenschaften der Lösung und von den Oberflächeneigenschaften der Partikel. Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen den Effekt der Ladungsdichte des Polymeren und der suspendierten Teilchen auf die Flockung bei einem Brückenbildungsmechanismus.

Wågberg fand auch heraus, dass bei Verwendung kationischer Polyacrylamide, die Polymere mit höherer Ladung bei niedrigerer Polymerkonzentration effizienter waren, während die Polymere mit niedriger Ladung über einen breiteren Konzentrationsbereich wirksam waren [45].

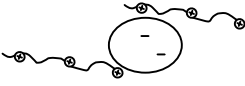
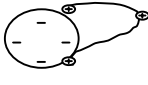
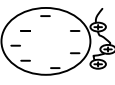
	Wechselwirkung zwischen Polymer und Oberfläche	Adsorption	Flockung
 Niedrige Partikel-Oberflächenladung	Schwach	Schwach	Schwach (Brückenbildung)
 Mittlere Partikel-Oberflächenladung	mittelstark	Gut	Starke Brückenbindung
 Hohe Partikel-Oberflächenladung	Stark	zu stark ↓ flache Konformation	Patchworkmodell

Abbildung 18: Einfluss der Oberflächenladungsdichte der suspendierten Partikel auf die Flockenbildung bei Flockung nach einem Brückenbindungsmodell.[25]

	Wechselwirkung zwischen Polymer und Oberfläche	Adsorption	Flockung
 Niedrige Polymerladungsdichte	Schwach	Schwach	Schwache Brückenbindung
 Mittlere Polymerladungsdichte	Gemäßigt	Gut	Starke Brückenbindung
 Hohe Polymerladungsdichte	Stark	Zu stark ↓ dichte Anlagerung	Patchwork- Modell

Abbildung 19: Einfluss der Ladungsdichte des Polymers auf die Flockenbildung bei Flockung nach einem Brückenbindungsmodell[25].

Polymere, die üblicherweise nach diesem Mechanismus wirken, sind z.B. Polyacrylamide [46-49]. Wie bereits erklärt, werden die Bindungskräfte zwischen Flockungsmittel und der festen Oberfläche durch die Natur der beteiligten Stoffe und die Bedingungen in der Lösung bestimmt. Die weiter wirkenden elektrostatischen Ladungen spielen vor allem eine entscheidende Rolle für das Zustandekommen von wirksamen Kontakten. Aber für die

Adsorption selbst sind hauptsächlich Wasserstoffbindungen verantwortlich, da diese wohl im Einzelnen relativ schwach, aber infolge der Häufigkeit der sie bildenden Gruppen in weitaus größerer Zahl auftreten als die Ladungskontakte. An gequollenen Oberflächen, wie an einer defibrillierten Faseroberfläche kann die Haftung zwischen gelöstem Polymer und der Gelschicht der Faser auch durch Interdiffusion von Makromolekülketten zustande kommen. Dies führt zu einem physikalischen Verhängungsnetzwerk, das nach dem Trocknen eine dauerhafte Verbindung vermittelt.

Ein wichtiges Argument für eine Flockung unter Brückenbindung mit hochmolekularen Polymeren ist, dass sich die adsorbierte Schicht über die effektive Barriere der elektrostatischen Abstoßung hinaus ausdehnen muss. Daher wird die Adsorption begünstigt, wenn die Dicke der elektrostatischen Doppelschicht verkleinert wird [36].

2.3.6.1.6.2 Zusammenstoß eines Partikels mit einem anderen mit Polymer behafteten Partikel.

Diese zweite Stufe der Flockung bindet angrenzende Partikeln und behindert die unabhängige Bewegung der einzelnen Partikeln, da die Stoffteilchen jetzt teilweise verbunden sind und sich zusammen bewegen (siehe Abbildung 17 (c)).

Laut La Mer's Theorie hängt die Flockungsrate vom Anteil an der Oberfläche der Partikeln ab, der mit Polymer bedeckt ist. Dies beruht darauf, dass sich für zwei Partikeln, die aufeinander wirken, ein Kontakt zwischen einer belegten und einer nicht belegten Oberflächendomäne ergeben muss. Die optimale Wirkung tritt bei 50% relativer Flächenabdeckung ein; bei einer Überdosis von Flockungsmittel (sterisch oder elektrostatisch) wird die Suspension wieder dispers stabilisiert [50].

2.3.6.1.6.3 Entwicklung der Flocken

Die selben Faktoren, die unter 2.3.6.1.6.3 besprochen wurden, wirken auch im abschließenden Stadium der Flockenbildung. Während dieser Stufe bilden die Partikel Aggregate, die wachsen, sich verdichten und dann zum Sedimentieren neigen (siehe Abbildung 17 (d)).

In der Literatur finden sich verschiedene Beschreibungen dieses Phänomens. Stratton und andere Autoren [51-53] sind der Meinung, dass bei Abwesenheit von Turbulenz Kollisionen zwischen Fasern und Füllstoffen eine Folge ihrer Brownschen Bewegung sind, die Kollisionen zwischen Teilchen unterschiedlicher Größe besonders begünstigt, zum Beispiel von Faser- und Füllstoffen. In einem turbulenten System jedoch muss die durch Turbulenz bewirkte Flockenzerstörung beachtet werden. In diesem Fall hängt der wichtigste Transportmechanismus von der Größe der Stoffteilchen ab. In einer Dispersion werden die gelösten Makromoleküle hauptsächlich durch die fließende kontinuierliche Phase transportiert. Unter Turbulenz verringert sich die transversale Transportgeschwindigkeit.

Flockung durch Brückenbildung erzeugt große und „harte“ Flocken, die durch Scherung schwer zu zerstören sind, aber nach einer Zerstörung auch nur selten neue Flocken bilden [54-55].

Reflockulierung kann dagegen bei einem Mosaikmechanismus unter turbulenten Bedingungen auftreten. Dieser Mechanismus wird durch Kettenabbau oder durch sehr lange Kontaktzeit begünstigt, wobei sich die „Loops“ und „Tails“ des Polymeren rearangieren und flach adsorbiert werden (Abbildung 20). Eine analoge Entwicklung kann stattfinden, wenn die Ionenstärke des Milieus zunimmt und dies eine Änderung in der Struktur des Polymers verursacht.

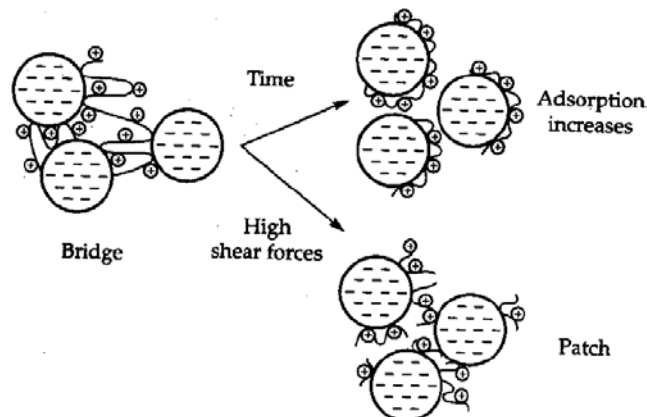


Abbildung 20: Entwicklung eines Flockenbindungsmechanismus vom Brücken- zum Mosaikmechanismus[25]

2.3.6.1.7 Komplexe Flockenbindung

Eine Kombination von verschiedenen Flockungsmitteln kann einen synergistischen Effekt verursachen, so dass die Flockungswirkung der Kombination stärker ausfällt als die Summe der Flockungswirkungen bei getrennter Anwendung der einzelnen Komponenten. Wenn die Komponenten eines Flockungssystems gemeinsam angewandt werden, wirken diese auch aufeinander, entweder in der Lösung oder auf der Oberfläche der Stoffteilchen, weswegen hier der Fachausdruck „komplexe Flockung“ benutzt wird.

Diese Methode verwendet verschiedene Arten von Flockungsmitteln. Man kann entsprechend dem vorherrschenden Wirkungsmechanismus zwei Kategorien unterscheiden, die dadurch differenziert werden, in wie weit die Wechselwirkung zwischen den Flockungsmitteln überwiegend elektrostatisch oder nicht-ionisch ist.

Die verschiedenen Varianten können auch nach der Geometrie der Flockenbildung unterschieden werden. Es gibt Flockungsmechanismen, die auf der Bildung von Netzwerken aus den einzelnen Komponenten des Flockungssystems beruhen (wo die dominierende Wechselwirkung zwischen diesen in der Flüssigkeit stattfindet), und Brückenbindungs-Systeme (bei denen die Wechselwirkung vorzugsweise auf der Oberfläche des Teilchens stattfindet).

2.3.6.1.7.1 Auf elektrostatischer Wechselwirkung beruhende komplexe Flockenbindung

Dieses Flockungsmodell beschreibt die Wechselwirkung zwischen einer langen Polyelektrolytkette und einem Polymer mit niedrigem Molekulargewicht (<100.000), gegennamiger Ladung mit hoher Ladungsdichte, oder mehrwertigen Metallionen (Ca^{2+} ,

Al^{3+} , etc.). Die Wirkung hängt hier auch davon ab, in welcher Reihenfolge die Komponenten der Stoffmischung zugefügt werden. Es ist auch wichtig, die Zeitspanne, die zwischen den beiden Zugaben liegt, zu kontrollieren. Diese richtet sich nach dem Molekulargewicht der zuerst zugefügten Komponente und muss gewährleisten, dass die erste Komponente ein festes Ladungsmuster auf der Partikeloberfläche ausbilden kann, um einen Mosaikmechanismus zu ermöglichen.

Dieses Modell ist eine Kombination von Mosaik- und Brückenbindungsmodell. Es fördert die Aufnahme der Teilchen in ein bereits gebildetes Netzwerk.

Abbildung 21 zeigt das Zusammenspiel von Polyethylenimin und einem anionischen Polyacrylamid mit hohem Molekulargewicht.

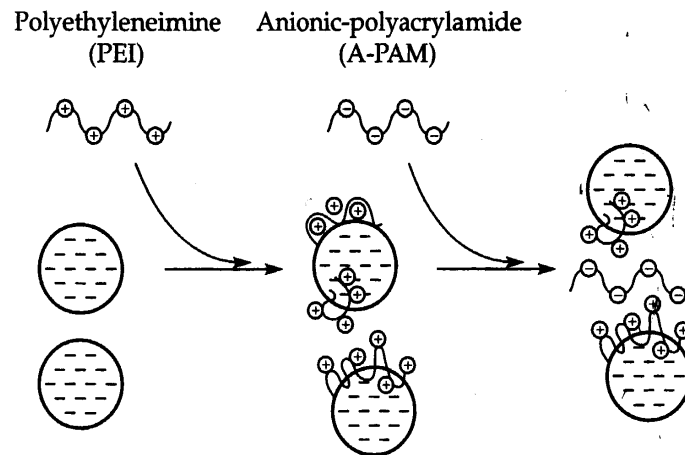


Abbildung 21: Kombination von Polyelektrolyten mit unterschiedlicher Ladung [25].

2.3.6.1.7.2 Komplexe Flockenbildung auf Grundlage eines elektrostatisch wirkenden Mikropartikelsystems

Nach dieser Variante werden in der Praxis kationische Polymere mit hohem Molekulargewicht in Kombination mit Mikropartikeln eingesetzt. Das kationische Polymer ist normalerweise Stärke oder Polyacrylamid, und das Mikropartikel kann ein anionisches kolloidales SiO_2 (20-50 nm Teilchengröße) oder anionischer Montmorillonit (Bentonit mit einer Teilchengröße ca 300 nm) sein. Die Mikropartikel werden durch ihre Größe charakterisiert, die sich von einem Nanometer bis zu einem Mikron erstreckt. Sie sind nicht löslich im Wasser [56]. In Abbildung 22 wird der Flockungsmechanismus bei Einsatz eines Mikropartikel-Systems schematisch dargestellt.

Das kationische Polymer wird zuerst hinzugefügt, in einer Papiermaschine normalerweise vor der zweiten Stoffpumpe. Die großen, festen Flocken, die zunächst gebildet werden, werden in kleine Flocken oder Mikrofloken zerrissen, wenn sie der starken Scherung in der Mischkammer ausgesetzt sind. Die Mikropartikelkomponente wird nach dem Sortierer hinzugefügt, wobei wieder kleine, weiche Flocken produziert werden. Einige Autoren sind der Meinung, dass die negativ geladenen Mikropartikel die positiv geladene Oberfläche der Mikrofloken elektrostatisch anziehen, aber andere haben geschlossen, dass bei den auf Mikropartikeln basierenden Flockungsvorgängen eher ein Brückenbindungsmechanismus dominiert [57]. Das Ausmaß der Sekundär-Flockung hängt von den Prozessvariablen ab

(zum Beispiel von Art des Eintrags, den benutzten Zugabestrategien und den wirksamen Scherniveaus [58]).

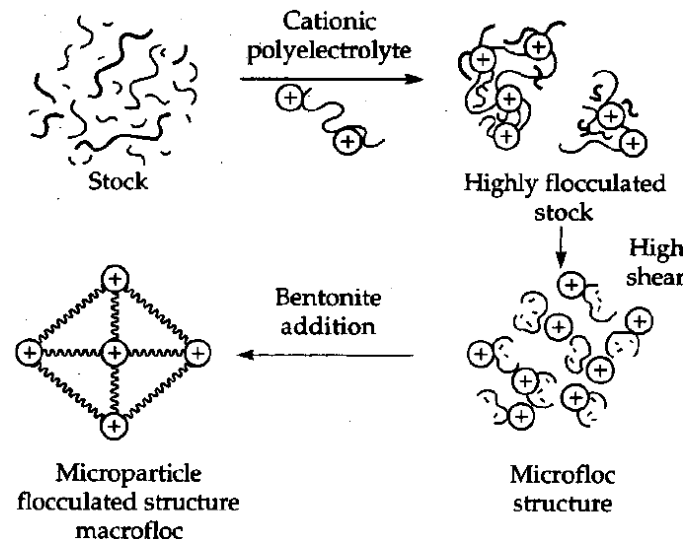


Abbildung 22: Flockungsmechanismus mit einem Bentonit enthaltenden Mikropartikelsystem [25].

Von Tanaka et al. [58] durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass Mikropartikelsysteme eine größere Menge an Polymer benötigen, um eine maximale Flockung zu erreichen als ein vergleichbares Einkomponenten-Retentionssystem. Diese Autoren fanden auch heraus, dass Mikropartikelsysteme weniger empfindlich gegen Überdosierung sind als Einkomponentensysteme, besonders wenn Polymere mit einer hohen Ladungsdichte benutzt werden. Ihre Forschung bewies auch, dass von Mikropartikelhilfsmittel gebildete Flocken umgelagert werden konnten und die Sekundärflocken kleiner und dichter waren als die Primärflocken. Laut Literatur [54] bildet kolloidale Kieselsäure Flocken mit einer höheren Resistenz gegen Scherbeanspruchung als Bentonit.

Es gibt auch Retentionssysteme, die organische, strukturierten Mikrostoffteilchen enthalten. Diese wurden von Honing et al. (1993) als „fadenartige Mikronetzwerkstrukturen“ beschrieben. Das kolloidal wasserlösliche Mikroteilchen (30-90 nm) trägt an seiner Oberfläche einzelne zugängliche Segmente von Polymerketten in Form von „Loops“ und „Tails“. Laut Honing verbindet diese Struktur die physikalischen Vorteile von anorganischen Mikrostoffteilchen (hohe anionische Oberflächenladung, dreidimensionale Struktur und kleine Teilchengröße) mit den chemischen Vorteilen der traditionellen organischen Polymeren (flexible amorphe Struktur und Löslichkeit in Wasser).

Die Verwendung von kationischen Mikropartikeln reduziert im Vergleich zu reinen Polymer-Dual-Systemen wesentlich den Bedarf an anionischem Polymer, das für eine effektive Flockung erforderlich ist.

Wie die Betrachtung dieser vielfältigen Mechanismen zeigt, ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen kationischen und anionischen Polymeren eine wichtige treibende Kraft für die Bindung von Füllstoffen und die Bildung von Flocken, wenn auch viele Einzelheiten noch unbekannt sind und die vorgeschlagenen Mechanismen nur schlecht abgesichert sind, so dass noch viel Forschung auf diesem Feld erforderlich ist.

2.3.6.1.7.3 Komplexe Flockenbildung auf Basis nicht-ionischer Wechselwirkungen

Eine besondere Art der Flockung kann mit nicht ionischen Polymeren auftreten, die zusammen mit einer zweiten, überwiegend hydrophoben Komponente (Cofaktor) eingesetzt werden. Seit längerem haben die Effekte von verschiedenen Cofaktoren der Flockung durch PEO wachsende Aufmerksamkeit gewonnen. Als solche Cofaktoren wirken normalerweise phenolische Harze, die mit PEO wechselwirken und molekulare Komplexe bilden. Es wird vermutet, dass dabei einerseits Wasserstoffbindungen andererseits hydrophobe Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen.

Viele Theorien wurden über die Jahre entwickelt, um zu erklären, wie diese Komplexe ihrerseits mit Fasern, Fein- und Füllstoffen reagieren. Lindström und Glad-Nordmark haben ein Modell vorgeschlagen [59], nach dem zunächst in der flüssigen Phase nicht stabile, temporäre, komplex gebundene Netzwerke gebildet werden. Diese Netzwerke fischen gleichsam in Bewegung befindliche Partikel aus der Faserstoffsuspension. Dieses Modell wird Okklusionsmodell genannt.

2.3.6.1.7.4 Komplexe Flockenbindung basierend auf Pfropf- und Blockcopolymeren

Eine relativ neue Entwicklung ist Herstellung besonders wirksamer Retentionsmittel durch Pfropfung (d.h. „Grafting“) von kationischen Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht und hoher Ladungsdichte, wie polyDADMAC, auf nicht ionische Polymere mit hohem Molekulargewicht, wie PAM. Das Pfropfen erfolgt überwiegend durch einen freien radikalischen Mechanismus unter Anwendung von Gammastrahlung [46-47]. Dadurch werden auf einzelnen Abschnitten einer Polymerkette Ladungen konzentriert, deren Wirkung schematisch in Abbildung 23 gezeigt ist.

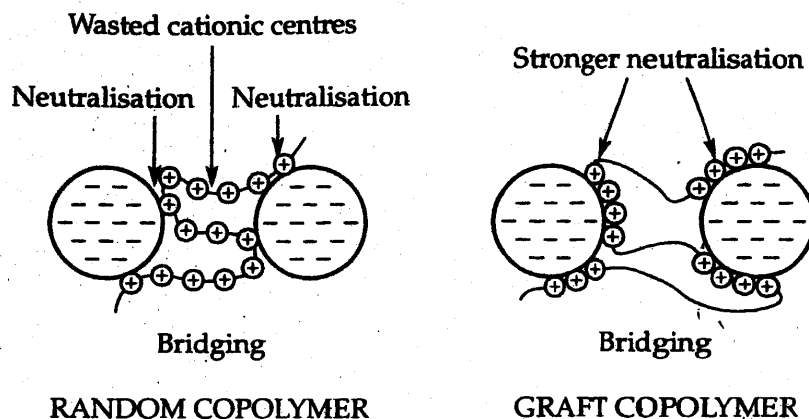


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Flockungseffektes einer Polyelektrolytkette mit geladenen Blöcken (hier ein Beispiel eines Blockcopolymeren, in Realität werden aber überwiegend Pfropfcopolymere eingesetzt) [25].

Bei Flockung unter Anwendung von Pfropfcopolymeren ist der vorwiegende Mechanismus die Brückenbindung, wobei die kationischen Ladungen auf den PolyDADMAC-Pfropfästen auch eine indirekte, unterstützende Rolle spielen. Der PolyDADMAC-Anteil beeinflusst die Ladungsdichte, wirkt sich daher auf die Flockungsleistung des Copolymeren stark aus.

Die PolyDADMAC/PAM- Copolymere mit 30% Polyelektolytgehalt ergaben die beste Flockungsleistung, und es wurde festgestellt, dass bei einem Vergleich mit den Homopolymeren PAM und PolyDADMAC die Pfcopolymeren eine verbesserte Flockungsfähigkeit zeigten.

2.3.6.2 Füllstoffverteilung in Blatt

Für die Eigenschaften der Papiere spielen der Mengenanteil der Füllstoffe, die Pigmentart, die Größe der Teilchen, der Dispergier- und Ladungszustand der eingesetzten Füllstoffe sowie die Blattstruktur eine entscheidende Rolle. Unter anderem ist für die Qualität der Papiere auch die Verteilung der Füllstoffe über den Papierquerschnitt oder senkrecht zur Paperoberfläche („z-Richtung“) wichtig.

Füllstoffe können im Fasernetzwerk auf verschiedene Arten eingelagert werden [48]. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 24 gegeben.

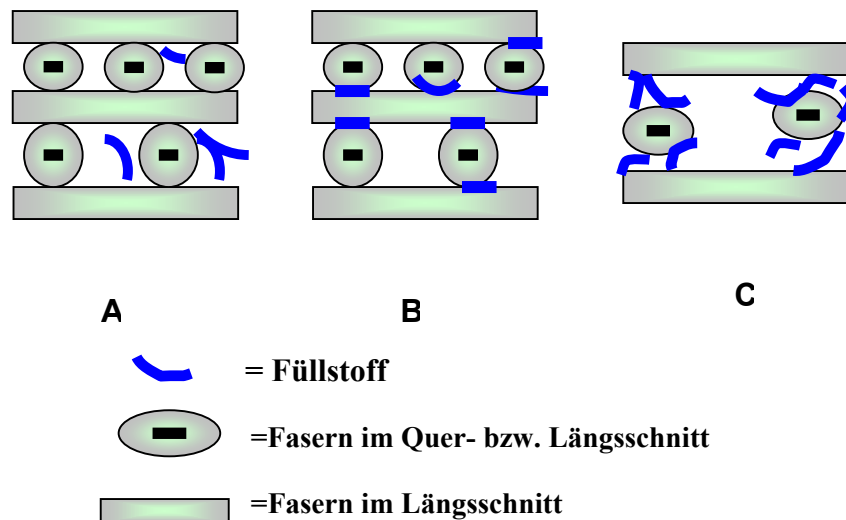


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Füllstoffeinlagerung [48].

Wie in Abbildung 24 dargestellt, können sich Füllstoffe im Fasernetz in drei unterschiedlichen Anordnungen befinden. Man kann das Fasernetz einfach füllen (Fall A) wobei die Füllstoffteilchen überwiegend in die Zwischenräume des Faservlieses eingelagert werden. In diesem Fall wird die Lichtstreuung durch den eingebetteten Füllstoff verstärkt und die mechanischen Eigenschaften werden kaum beeinträchtigt.

Werden sehr kleine Füllstoffteilchen dicht an und in der gequollenen Faseroberfläche gebunden, verändern sich dadurch die mechanischen als auch die optischen Eigenschaften des resultierenden Papiers kaum (Fall B). Dies ist jedoch ein selten vorkommender Sonderfall, der ein starkes Haften zwischen Füllstoff und Faser erfordert. Eine starke Adhäsion kann nur durch einen sehr guten Kontakt zwischen der Füllstoff- und Faserstoffoberfläche zustande kommen.

Normalerweise sind aber die Bedingungen für eine starke Adhäsion zwischen dem Füllstoff und der Faseroberfläche nicht sehr gut, vor allem wegen der starren Form der Füllstoffteilchen und weil dadurch nicht genügend Nebenvalenzbindungen ausgebildet werden können. Mit den üblichen Arten von Füllstoffen wird dagegen das Fasernetz gespreizt (wie im Fall C). Dieser Vorgang verursacht eine Erhöhung in der Blattdicke, verbessert die Lichtstreuung, beeinträchtigt aber die Festigkeit des Papiers [2,49,60].

Es ist wünschenswert, neben einer möglichst hohen Retention des Füllstoffes, durch eine optimale Füllstoffverteilung auch eine Verbesserung der optischen und mechanischen Eigenschaften zu erzielen. Die für die Art der Einlagerung entscheidenden Parameter des Füllstoffes sind vor allem dessen spezifische Oberfläche, die Oberflächenenergie und insbesondere die Korngrößenverteilung, sowie die Korngestalt und die durch das Zeta-Potenzial gekennzeichnete Oberflächenladung [61]. In Abwesenheit von flockenden Retentionsmitteln ist für die Art des Einbaus der Füllstoffteilchen im Faservlies, bedingt durch die Hydrodynamik der Entwässerung, die Korngröße ein entscheidender Faktor.

Kleine Teilchen $< 4 \mu\text{m}$ liegen oft an den potentiellen Faser-Bindungspunkten, während größere Füllstoffteilchen $> 10 \mu\text{m}$ überwiegend in den Hohlräumen zwischen den Fasern einlagert werden. Dadurch wirken sich Füllstoffe verschiedener Teilchen-Größe in unterschiedlich starker Weise auf die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers aus [62].

Um die Korngrößenverteilung und auch die anderen relevanten Parameter zu steuern, können Flockungsmittel eingesetzt werden, die "pseudo-grobe" Füllstoffe erzeugen. Für eine derartige Vorbehandlung der Füllstoffe finden sich in Literatur und Praxis viele Beispiele [6,11,73].

Dabei kommen vor allem synthetische Polymere wie Polyethylenimine oder Polyacrylamide, meist in kationischer Form zum Einsatz, die durch Adsorption auf den ursprünglich schwach anionischen Teilchen kationische Ladungsdomänen auf den Oberflächen der Füllstoffteilchen erzeugen. Diese kationischen Domänen erlauben, dass die Teilchen sowohl direkt als auch indirekt, z.B. über anionische Brückenteilchen (Polymere, Feinstoff usw.), mit den anionischen Faseroberflächen in Wechselwirkung treten.

Diese polymeren Additive bzw. Retentionsmittel oder Flockungsmittel sind im Wesentlichen verantwortlich für die Füllstoffverteilung innerhalb des Papiers, wenn die Bedingungen der Blattbildung konstant bleiben. Trotz der Möglichkeit zur Steuerung des Füllstoffeinbaus in das Faservlies ist der Einsatz von Füllstoff jedoch immer mehr oder weniger mit einem Verlust an Festigkeit verbunden. Daher ist es notwendig, mit geeigneten polymeren Additiven (z.B. von Stärke) zusätzliche Bindungen einzubringen.

2.3.6.2.1 Bestimmung der Füllstoffverteilung in Stoffsuspension

Die Kontrolle der Flockenbildung ist ein wichtiger Faktor in der Papierherstellung, da dieses Phänomen einen direkten Einfluss auf die Gleichmäßigkeit des Papierblatts (Formation) hat. Auch die Füllstoffverteilung in der Faserstoff-Suspension hängt von der Struktur der vorgebildeten Faserflocken in der flüssigen Suspension ab. Daher liefern die angewandten Methoden zur Bestimmung der Flockungsparameter indirekt auch Hinweise zur Füllstoffverteilung.

Diese Bestimmungsmethoden kann man in zwei wichtige Gruppen einteilen:

➤ Indirekte Methoden:

Hier wird eine Eigenschaft der Suspension gemessen und diese danach mit der Flockengröße korreliert. Zu diesen gehören die folgenden Methoden:

- Zeta-Potenzial

Wie schon länger theoretisch bekannt, kann man das Zeta-Potenzial mit der Flockenstabilität korrelieren. Ein Beispiel einer solchen Analyse kann man in der Arbeit von Sandoval und Kollegen (1993) finden, in der die Flockenstabilität mit Zeta-Potenzial Messungen betrachtet wurde [35].

- Trübung

In der Literatur findet man viele Untersuchungen der Flockengrößenbestimmung mit Hilfe von Trübungs-Messungen an den Faserstoff-Suspensionen. Eriksson und Alm (1993) haben auf diese Weise die Flockungsbedingungen an Feinpartikeln analysiert [55]. In einer Arbeit von Krogerus (1993) betrachtete man den Einfluss der Polymerladungsdichte von Flockungs- und Retentionsmitteln auf die Füllstoffflocken [64]. Außerdem wurde die Stabilität von GCC in Suspensionen mit Polyethylenimin und Salz (1996) anhand der Licht-Durchlässigkeit ihrer Suspensionen betrachtet [65].

➤ Direkte Methoden: Bei diesen Methoden werden die Flocken direkt in der Suspension betrachtet. Onabe und Sohn [66] klassifizieren diese Methoden für die Flockenbestimmung folgendermaßen:

- Laser-optische Methode:

In letzter Zeit wurde eine Reihe von laser-optischen Geräten zur Flockenmessung entwickelt. Im Allgemeinen wird durch die Stoffsuspension ein Laserstrahl gestrahlt und die getroffenen festen Partikel streuen das Licht in charakteristischer Weise zurück. Diese diffuse „Reflexion“ des Lichts hängt von der Art, Größe und Form der Partikel ab. Das rückgestreute Licht wird gemessen und mit Hilfe von -verschiedenen statistischen Parametern als ein Maß für Flockengröße interpretiert.

Mit der Lasermethode wurde durch Gill (1993) in seiner Arbeit die Wechselwirkung zwischen Polymeren und PCC untersucht [67], und van Ditschuijzen hat 1998 eine Arbeit über in diese Kategorie gehörende „Focused Beam Reflectance Measurement“ (FBRM) und deren Anwendung in der Papierherstellung veröffentlicht [68]. Diese Methode wurde auch von uns benutzt.

Die Füllstoff-Retention wurde von Gerli und Kollegen (1999) ebenfalls mittels der FBRM-Methode betrachtet [69]. Außerdem wurde eine Optimierung der einzusetzenden Polymermenge (1996) und die Flockenbildung von Füllstoffen (2003) von Blanco und Kollegen anhand derartiger Messungen beschrieben [70,71].

Die Flockenzerstörung in fließenden Suspensionen wurde von Peng und Williams (1994) mit der Scanning-Laser-Mikroskopie betrachtet [72] und mit demselben Gerät führten Alfano und Kollegen (1998) eine Untersuchung

zur dynamischen Flockung durch CPAM durch [73].

- Flow visualization method (FVM):

Diese Methode beruht auf der Bestimmung der Flocken durch Bilder, die mit Hilfe eines Stroboskops, eines Videorecorders, eines Mikroskops oder einer speziellen Kamera aufgenommen werden können. Die Methode gestattet es, die Faserstoffsuspensionen unter dynamischen Bedingungen zu betrachten. Mit Hilfe der FVM führte Wågberg (1985) Messungen der kinetischen Flockenbildung in turbulenten Suspensionen durch [63]. Die Flockengröße wurde von Beghello und Kollegen (1996) gemessen [74], so wie der Einfluss von Elektrolyten auf die Flockengröße (1998) [75]. Die Wirkung einiger Polymere, die die Flockenmechanismen beeinflussen können, wurden von Wågberg (1999) auf diese Weise untersucht [45]. Außerdem wurde von Wågberg und Solberg (2002) auch die Kinetik der Flockung durch kationische Polyacrylamide und Silikapartikel betrachtet [65].

Andere Anwendungen der FVM werden in den Arbeiten von Kerekes und Schell gefunden, die mit einem speziellen Gerät auf Basis einer Bildaufnahme einen „Crowding Factor“ definiert haben. Der Faktor entspricht der Anzahl von Fasern in einem Volumen einer Kugel, deren Durchmesser gleich ist der mittleren Länge der Fasern [76]. Mit diesem Konzept wurde der Einfluss der Faserlängen auf die Flockenbildung analysiert [77].

Weiters dokumentierte eine Gruppe von Arbeiten von Yan and Kollegen (2004) die Einflüsse der Faserstofflänge auf die Flockenbildung in Stoffsuspensionen mit Hilfe einer Kamera [78].

- Coefficient of variation method (CVM)

Diese letzte Methode ist eine Weiterentwicklung der FVM, bei der eine statistische Auswertung von Graustufen einer Digitalbildaufnahme durchgeführt wird. Die ortsabhängige Schwankung der optischen Dichte wird dabei als Maß für die Flockungsintensität interpretiert. Mit dieser Methode wurde durch Davydenko und Unger das Flockungsverhalten von Papierstoffsuspensionen betrachtet [79].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Füllstoffverteilung in Papierstoffsuspensionen sowohl mit der üblichen optischen FBRM-Methode als auch mit der indirekten Licht-Durchlässigkeitsmethode bestimmt.

2.3.6.2.2 Bestimmung der Füllstoffverteilung im Blatt

In der Vergangenheit sind einige Techniken entwickelt worden, um ein quantitatives Maß zur Kennzeichnung der Füllstoffverteilung im Papier zu erhalten. Eine Methode war fokussiert auf die Bestimmung der Füllstoffe in z-Richtung des Papiers, wie z.B. in der Arbeit von Parker und Mih (1964) berichtet wird [80]. Andere Autoren versuchten mit Hilfe von mikrographischen Aufnahmen die Füllstoffpartikel über die z- Richtung zu zählen, wie in der Arbeit von Katsura und Murakami (1987- Teil I und IV)[4,5] beschrieben wird. Allgemein hat die Mikroskopie einen wichtigen Beitrag bei der

Partikelbestimmung geleistet, z.B. in der Arbeit von Patel und Trivedi (1994) in der versucht wurde, die Mechanismen der Agglomeration von Feinstoffen mit dem optischen Mikroskop zu bestimmen [81], oder in einer Arbeit von Weigl und Ritter (1995) [6], die versucht haben, die Feinstoffverteilung und die ihr zugrunde liegenden Mechanismen durch Untersuchungen mit dem optischen Mikroskop aufzuklären.

Ein Problem aller direkten mikroskopischen Methoden ist die relativ begrenzte Zahl von Bildern und die beschränkte Möglichkeit daraus statistisch relevante Kenngrößen herzuleiten. In letzter Zeit wurde daher der Variationskoeffizient der lokalen optischen Dichte von Blättern $D = \log 1/T$ (T = Transmissionsgrad) aus einem Histogramm der optisch bestimmten Massenverteilung gemessen. Dieser Wert wurde oft auch „Formationsindex“ genannt, obwohl er den visuellen Formationseindruck nur unvollkommen widerspiegeln kann. Die Massenverteilung kann man auch direkt durch Messung der lokalen Schwankungen der Beta-Strahlentransmission bestimmen [82].

Wichtige Beiträge zum Verständnis der Vliesstruktur des Papiers liefern auch mathematische Modelle, wie dies Sampson und Kollegen gezeigt haben [83-88].

Parallel hierzu wurde eine mathematische Modellierung des Effekts der Papierformation auf die „Poren“-größenverteilung durchgeführt [89,90].

Die Bestimmung der Füllstoffverteilung im Blatt steht in direkter Verbindung mit der Bestimmung der Formation in grafischen Papieren. Unter Formation nach der ISO-Norm 4046 versteht man die Art und Weise, wie Fasern verteilt, angeordnet und vermischt sind, um ein Papier zu bilden. Diese Formation wird vom Papiermacher, Drucker oder Papierverarbeiter visuell anhand der Helligkeitsschwankungen im Durchlicht bewertet. Diese kommen durch eine kleinflächige Papierinhomogenität im Sinne von kleinräumigen („kurzwelligen“), stochastischen Massenschwankungen (unter Einschluss von Füllstoff und seiner Verteilung) zustande [91].

Auf diese Weise kann man die angewandten Methoden zur Bestimmung der Formation auch indirekt für die Beurteilung der Füllstoffverteilung benutzen. Zur Formationsbestimmung anhand der Flockengröße kann man folgende Methoden einsetzen:

- Frequenzanalyse (spektrale Leitungsdichte)
- Berechnung von Kenngrößen aus der Autokorrelationsfunktion der optischen Dichteschwankungen. (Berechnung der spezifischen Parameter)
- Berechnung von Kenngrößen aus der Co-Occurrence Matrix (statistische Berechnung)
- Direkte Vermessung von Flockengrößen. Ein Bild des im Durchlicht beleuchteten Papiers wird digitalisiert und als Grauwertbild in einen Rechner abgelegt. Alle Flächen, deren Grauwert oberhalb eines willkürlich festgelegten Schwellenwertes liegen, definiert man als Flocken [92-97].

In der vorliegenden Arbeit wurde die übliche direkte Vermessung von Flockengrößen vorgenommen und eine modifizierte Methode zur Bestimmung der Füllstoffverteilung auf Basis der Bildanalyse entwickelt. Mit Hilfe eines modifizierten Burnout-tests (Verkohlung der organischen Papierbestandteile) kann man die Füllstoffflocken visuell betrachten und anschließend über eine Bildaufnahme quantitativ bestimmen.

Mit den erhaltenen eigenen Daten der Bildanalyse, wie Anzahl der Füllstoffpartikel und

Größe der gesamten weißen Fläche, wurden Füllstoffverteilungsgrafiken erstellt. Diese Schaubilder charakterisieren die Art der Verteilung des Füllstoffes in dem Blatt für jedes eingesetzte Retentionssystem.

Die Auswertungs-Methode basiert auf der bildanalytischen Bestimmung von Schmutzpartikeln (Schmutzpunktbestimmungs-Methode des Instituts für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik) [98,99].

3 Durchführung der Untersuchungen

Um die Wechselwirkungen, die für die Füllstoffverteilung im Papier verantwortlich sind, besser zu verstehen, müsste man die Flockungsmechanismen, die von den eingesetzten Polymer-Additiven bei der Papierherstellung bewirkt werden, aufklären.

Dazu sollte die folgende Arbeit drei verschiedene Schwerpunkte betrachten:

Zuerst sollte die Wirkung der Füllstoffe auf die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers untersucht werden, und in welcher Weise diese vom Flockungsmechanismus abhängt. Dieser Einfluss sollte anhand von vereinfachten Stoffsystemen (Kiefern-/Fichtensulfatzellstoff) und Retentionssystemen (CPAM, CPEI, und deren Mischungen mit kationischer Stärke) betrachtet werden. Dazu sollten die Faktoren untersucht werden, die deren Wirkung intensivieren oder mindern. Weiters sollte die Füllstoffretention mit den üblichen Labormethoden (DDJ) untersucht und gleichzeitig die charakteristischen Stoffsuspensionseigenschaften (bzw. Entwässerung- und Sedimentationsverhalten) bestimmt werden.

Einen zweiten Schwerpunkt sollte die Betrachtung der grundsätzlichen Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von Füllstoffclustern und von Faser-Füllstoff-Flocken bilden. Die Füllstoffverteilung im Blatt sollte durch einen zu entwickelnden aussagekräftigen Test beurteilt werden. Dazu wurde ein für Strichanalyse beschriebener Burnout-Test modifiziert, der anschließend bildanalytisch ausgewertet wird. Damit sollten mit Hilfe einer modifizierten Software (Schmutzpunktbestimmungs-Methode des Instituts für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik) Werte für die mittlere Größe von Füllstoffclustern (MCG) ermittelt werden, die charakteristisch für die einzelnen Retentionssysteme sind. Auf diese Weise erhält man einen Kennwert für die Füllstoffverteilung, mit dem die spezifische Wirkung jedes Retentionssystems charakterisiert werden kann.

Mit den eigenen Daten der Bildanalyse, die die Anzahl von Pigmentteilchen (weiße Punkte im verkohlten Blatt) und ihre Größe (charakterisiert durch die weiße Fläche) bestimmen, sollten charakteristische Kenngrößen für die flächenmäßige Füllstoffverteilung in einem Blatt in Abhängigkeit vom Retentionssystem ermittelt werden. Ergänzend sollten Bestimmungen des Flockungszustandes in den Stoffsuspensionen durchgeführt werden. Die Bestimmung gibt eine direkte Messgröße, die die Füllstoffflockung in den verschiedenen Stoffsuspensionen beschreibt und kann damit zur Beurteilung der Wirkung der Additive auf die Füllstoffe und des zugrunde liegenden Flockungsmechanismus benutzt werden.

Schließlich sollten die erhaltenen Messwerte der Stoffsuspension mit den Füllstoffverteilungswerten und die charakteristischen Blatteigenschaften verglichen werden. Auf diese Weise wird im letzten Teil der Arbeit unter Verwendung des Burnout-Tests der Einfluss von nicht vorgeflockten und vorgeflockten Systemen auf die Füllstoffverteilung beurteilt. Die in Kombination mit den Versuchen zur Aufklärung der Mechanismen gefundenen, günstigsten Stoffkombinationen zur Verbesserung der Größen Füllstoffgehalt, Opazität und mechanische Festigkeiten sollten als Ausgangswerte für ein statistisches Optimierungsprogramm dienen.

4 Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen

4.1 Wirkung von unterschiedlich retentiertem Füllstoff

4.1.1 Einfluss der Retentionsmittel auf die mechanischen- und optischen Eigenschaften der ungefüllten Blätter

Die Papierfestigkeit beruht bekanntlich nicht primär auf der Festigkeit der einzelnen Fasern, sondern vielmehr auf der Anzahl und Stärke der Bindungen zwischen diesen. Polymere Zusatzstoffe können in verschiedener Weise direkt oder indirekt zu zusätzlichen Bindungen zwischen Fasern führen und damit die Papierfestigkeit erhöhen.

Außerdem sollten indirekt die optischen Eigenschaften des Papiers durch die polymeren Additive bzw. das Trockenfestmittel mehr oder weniger beeinflusst werden.

Um diese beiden Phänomene der Wechselwirkung mit den Fasern einerseits und mit den Füllstoffpartikeln andererseits für den betrachteten Faserstoff (Kiefer/Fichtensulfatzellstoff (80:20)) zu beurteilen, wurden mit Hilfe des Rapid-Köthen Gerätes und auf Basis einer statistischen Versuchsplanung Blätter (mit einem Flächengewicht von 80g/m^2), unter Verwendung von verschiedenen kationischen Retentionsmitteln hergestellt. Als Füllstoff wurde gemahlenes Calciumcarbonat eingesetzt.

Als polymeres Additiv wurde ein kationisches Polyacrylamid (CPAM) und ein kationisches Polyethylenimin (CPEI) in unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt. Zu diesen Rezepturen wurde als Trockenfestmittel in variierenden Konzentrationen kationische Stärke und kationische fragmentierte Stärke eingesetzt.

Die Additive wurden im jeweils in der Praxis üblichen Konzentrationsbereich dosiert. (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4: Zugabemengen der Additive

Substanz	Ladung (eq/kg)	Molekulargewicht (g/mol)	Zugabemenge an Füllstoff (GCC) % / otro Faser	Zugabemenge Wirkstoff % / otro Faser
CPAM	+1,1	ca. $3,0 \cdot 10^6$	30	0,03 - 0,06 - 0,09 - 0,12
CPEI	+6,25	ca. $2,5 \cdot 10^6$	30	0,05 - 0,10 - 0,25 - 0,50
CSTK	+0,452		30	0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,00
CFrSTK	+0,037		30	0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,00

4.1.1.1 Mechanische Eigenschaften der ungefüllten Prüfblätter

Der direkte Einfluss der Additive auf die Festigkeitseigenschaften wird in der folgenden Abbildung 25 dargestellt. Die Rezeptur zur Herstellung der Prüf-Blätter entspricht den in

Tabelle 4 angegebenen Mengen, allerdings ohne Füllstoff.

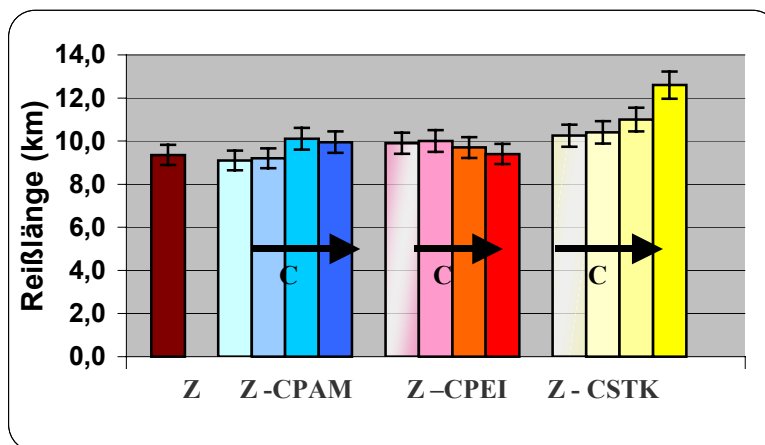


Abbildung 25: Festigkeit (Reißlänge) von ungefüllten Blättern bei der Zugabe von CPAM, CPEI und kationischer Stärke (Z. Zellstoff; Konzentrationen siehe Tabelle 4, Pfeile bezeichnen die Richtung steigender Konzentration)

Man kann in der Abbildung erkennen, dass durch die Erhöhung der Additiv-Konzentration bei CPEI keine signifikante Steigerung der Festigkeit des Papiers erreicht wird, andeutungsweise eher eine geringfügige Verschlechterung. Ein geringer positiver Einfluss wird bei CPAM, ein starker Einfluss nur für das ausgesprochene Trockenfestmittel Stärke festgestellt, bei dem die Verstärkung der Wasserstoffbrückenbildung eine bedeutende Rolle für die Festigkeit des Papiers spielt.

4.1.1.2 Optische Eigenschaften der ungefüllten Blätter

Auch die optischen Eigenschaften wurden an ungefüllten Blättern bestimmt, um einen etwaigen direkten Einfluss der Additive zu erkennen. Wie in Abbildung 26 zu sehen, konnte keine signifikante Änderung des Weißgrades durch die Additive festgestellt werden.

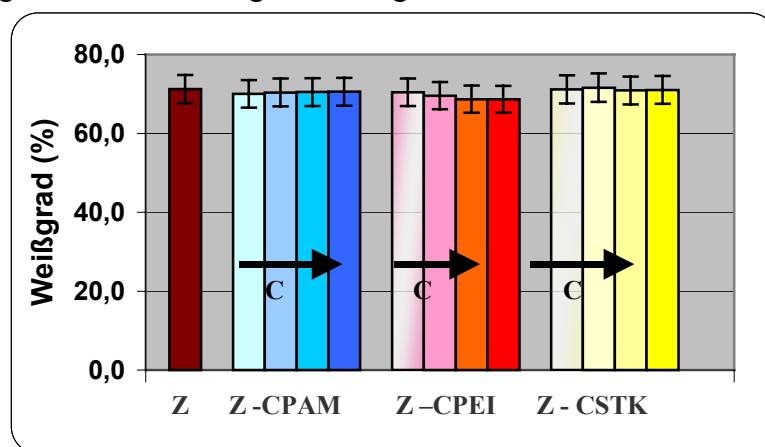


Abbildung 26: Weißgrad in ungefüllten Blättern bei der Zugabe von CPAM, CPEI und kationischer Stärke (Konzentrationen siehe Tabelle 4)

Aber bei CPEI und Stärke wurde eine geringfügige Abhängigkeit der Opazität mit der Konzentration des Additivs gefunden (Abbildung 27). Für die CSTK wurde eine ganz leichte Verschlechterung in der Opazität mit steigender Konzentration des Hilfsmittels festgestellt. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten von CPEI, bei dem die Steigerung der Konzentration eine leichte, aber kaum signifikante, Erhöhung der Opazität verursacht.

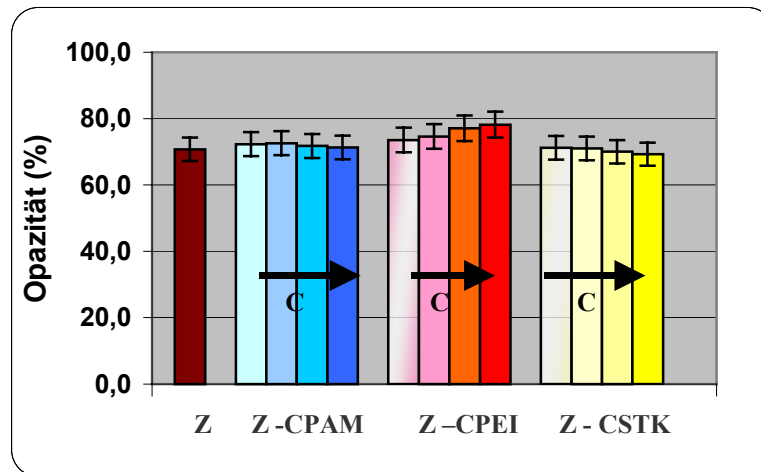


Abbildung 27: Opazität in ungefüllten Blättern bei der Zugabe von CPAM, CPEI und kationischer Stärke (Konzentrationen siehe Tabelle 4)

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich mit CPEI lockerere Faserflocken mit einer etwas größeren freien, streuenden Oberfläche bilden, während die Stärke die Fasern mit ihren Nachbarfasern über eine Kohlenhydrat-Schicht verbindet und durch diese ausgedehnten Faser-Faser-Bindungsgebiete verschwindet frei streuende Oberfläche.

4.1.2 Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften

Weitgehend bekannt ist der Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers, welcher auch in der Literatur [34,100-103] beschrieben wird. Wenn Füllstoffteilchen zwischen den Fasern lagern, vermindern sie die Anzahl der direkten Kontakte zwischen den Fasern, was zu einer Verringerung der mechanischen Festigkeit des Papiers führt.

Um den Einfluss polymerer Retentionsmittel auf dieses Phänomen zu erforschen und den Einfluss des Füllstoffes auf die mechanischen Eigenschaften zu quantifizieren, wurden die einzelnen synthetischen Polymeren, eine konventionelle kationische Stärke und eine kationische, fragmentierte Stärke eingesetzt. Dabei wurden die gleichen Konzentrationen wie zuvor plus jeweils 30% Füllstoff gewählt, um einen direkten Vergleich zu der Wirkung der Einzelkomponenten zu erhalten.

Hier wurde auch ein Mehr-Komponenten-System verwendet, das aus der Mischung zwischen den einfachen Additiven und Trockenfestigkeitsmitteln besteht. In der Tabelle 5 ist die Zusammensetzung der eingesetzten Mehr-Komponenten-Systeme angegeben.

Tabelle 5: Zugabemengen der Mehrkomponenten-Systeme

Zugabereihenfolge				Zugabemenge % Wirkstoff / otro Faser		
Zugabemenge Füllstoff%	Additiv 1	Additiv 2	Trockenfestig- keitsmittel	CPAM	CPEI	CSTK
30	CPAM	CPEI	CSTK	0,12	0,50	2,0
30	CPAM	CPEI	CSTK	0,09	0,25	1,5
30	CPAM	CPEI	CSTK	0,06	0,10	1,0
30	CPAM	CPEI	CSTK	0,03	0,05	0,5

Die Reißlänge und der Bruchwiderstand wurden als mechanische Papiereigenschaften gemessen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 28 dargestellt.

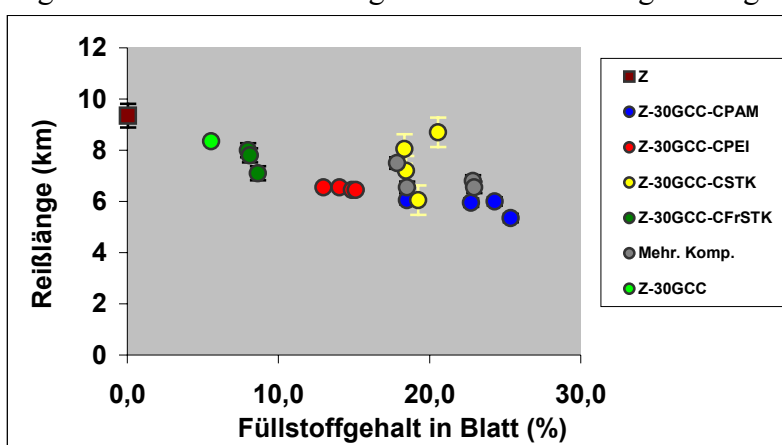


Abbildung 28: Festigkeit (Reißlänge) bei Verwendung verschiedener Additive und 30% gemahlenem Calciumcarbonat.– (praxisübliche Dosierung der polymeren Additive).

Wie in dieser Abbildung zu erkennen ist, hat der Füllstoffgehalt im Blatt einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Die Faser-Faser-Bindung wird durch die Füllstoffpartikel unabhängig vom eingesetzten Retentionssystem beeinträchtigt. Stärke führt erwartungsgemäß zu einer relativen Erhöhung der Festigkeit.

Konzentration und Art der Additive haben einen direkten Einfluss auf die retenierte Menge von Fein- und Füllstoffen. Für das CPAM- und das CPEI-Retentionssystem wurde eine Konzentration eingesetzt, in der der Füllstoffgehalt im Blatt ein maximales Niveau erreicht. Nach Erreichung dieses maximalen Niveaus nimmt der Füllstoffgehalt mit steigender Additividosierung wieder ab. Dieses Phänomen wird durch die Ladung des Polymers verursacht. Bei einer entsprechenden Zusammensetzung der Faserstoffsuspension, erreicht die aus Füllstoff, Faserstoff und Polymer bestehende Formulierung eine ausgewogene Ladungsbilanz. Eine Überdosierung des Polymers verursacht eine schlechtere Retention, bzw. einen niedrigeren Füllstoffgehalt im Blatt. In der folgenden Abbildung 29 wurde das für die wirksame Gesamtladung charakteristische gemessene Zeta-Potenzial dargestellt und der jeweils erreichte Füllstoffgehalt betrachtet.

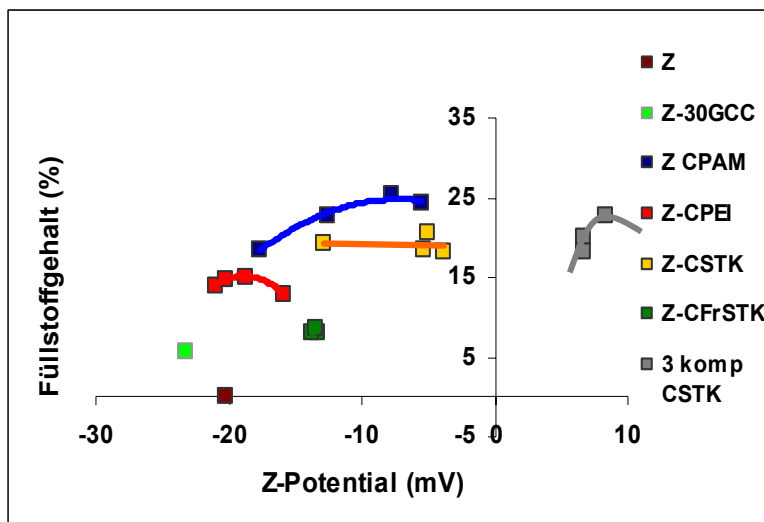


Abbildung 29: Einfluss der Ladungsbilanz auf den Füllstoffgehalt für verschiedene Retentionssysteme (Vergleichspunkte ohne Retentionsmittel).

Die kationischen Trockenfestigkeitsmittel (CSTK und CFrSTK) tragen wenig zur Füllstoff-Retention bei, sie erhöhen aber wie erwartet die Trockenfestigkeit durch Verstärkung der Faser-Faser-Bindung.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht das Mehr-Komponenten-System. Da dieses System eine Kombination der Retentionssysteme CPAM, CPEI und eines Trockenfestigkeitsmittels (CSTK) ist, liegen die mechanischen Eigenschaften in einem Zwischenbereich, in dem der Füllstoffgehalt im Blatt einen höheren Wert als die CSTK-Systeme erreicht, und gleichzeitig eine größere Reißlänge und ein besserer Bruchwiderstand als bei reinen CPAM-System erzielt wird.

Maximale Flockung könnte theoretisch bei einem wirksamen Zetapotenzial von Null erreicht werden. Eine solche Situation würde jedoch zu sehr großen Flocken in der Suspension führen (quasi ein „Fasergel“), die sich praktisch nicht mehr handhaben lassen.

4.1.3 Einfluss der Füllstoffe auf die optischen Eigenschaften

Ein wichtiger und gut charakterisierter Effekt in der Literatur ist der Einfluss der Füllstoffe auf die optischen Eigenschaften [11,20,26,34,104,105]. Um auch diesen Effekt zu betrachten und außerdem zu prüfen, ob die verschiedenen Retentionssysteme verschiedene Füllstoffgehalte und Füllstoffverteilungen bewirken, wurden die optischen Eigenschaften (Weißgrad und Opazität) bestimmt, wobei die gleichen Zugabe-Konzentrationen wie zuvor gewählt wurden.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 30 und Abbildung 31 gezeigt.

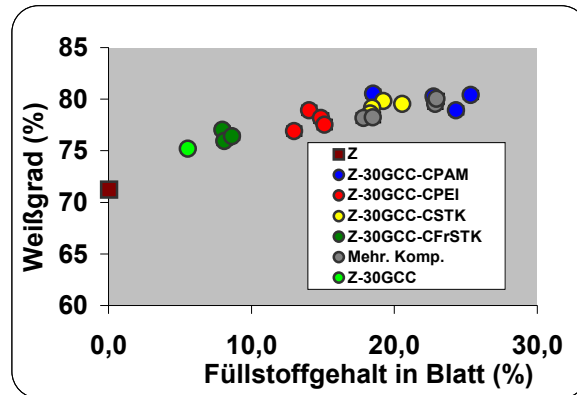


Abbildung 30: Einfluss der unterschiedlich retenierten Füllstoffe auf den Weißgrad

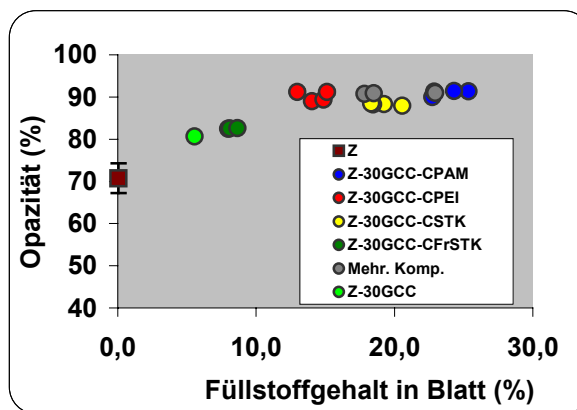


Abbildung 31: Einfluss der unterschiedlich retenierten Füllstoffe auf die Opazität

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen zuerst den erwarteten Effekt der Steigerung der Lichtstreuung mit der Zunahme des Füllstoffgehalts im Blatt. Diese Steigerung ist weitgehend unabhängig vom verwendeten Retentionssystem, aber es wurde für CPAM und CPEI eine optimale Konzentration gefunden, bei der die optischen Eigenschaften einen maximalen Wert erreichen. Bei bestimmten Dosierungen kann eine höhere Streuwirkung mit einer geringeren Füllstoffmenge erreicht werden.

Für kationische Polyacrylamide gibt es einen maximalen Beitrag in Weißgrad und Opazität, wenn die Konzentration des eingesetzten Additivs am oberen Limit des empfohlenen Dosierbereichs liegt.

Die Trockenfestigkeitsmittel haben nur einen kleinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften. CSTK erhöht den Weißgrad stärker als CPEI, aber geringer als CPAM. Die Steigerung der Opazität mit der Konzentration ist bei Verwendung von CSTK nicht so groß wie bei CPAM und CPEI.

Anders ist das Verhalten von CFrSTK hinsichtlich der beiden analysierten optischen Eigenschaften. Wohl wurde eine Zunahme von Opazität und Weißgrad gefunden, diese hängt aber praktisch nicht von der Konzentration an CFrSTK ab.

Die Mehr-Komponenten-Systeme zeigten das schon erwähnte, zwischen den CSTK- und dem CPAM-Systemen liegende Verhalten.

4.1.4 Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die mechanischen und optischen Eigenschaften des Papiers

Unter Punkt 4.1.1.1 und 4.1.1.2 wurde der Einfluss des Füllstoffes auf die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers bei gleicher Menge an bei der Blattbildung zugefügten Calciumcarbonats betrachtet. Hier wird nun die Variation der Konzentration des Calciumcarbonats untersucht und wie sich diese Variation in den Eigenschaften des Papiers widerspiegelt. Um dieses Ziel zu erreichen und gleichzeitig den Untersuchungsaufwand in Grenzen zu halten, wurde als repräsentative mechanische Eigenschaft die Reißlänge und als optische Eigenschaften nur die Opazität und der Weißgrad betrachtet.

4.1.4.1 Mechanische Eigenschaften

In der Abbildung 32 wird die Abhängigkeit der Reißlänge von der Menge des Additivs und des zugefügten Calciumcarbonats dargestellt. Bei beiden untersuchten Retentionsystemen verursacht eine Erhöhung der Additivkonzentration eine leichte Minderung der Reißlänge. Dies ist erklärbar, weil die Papierfaser eine stärkere Wechselwirkung zeigen, wenn die Konzentration des sie umgebenden Füllstoffs niedrig ist, wobei das Blatt eine höhere mechanische Festigkeit erreicht. Dagegen beeinträchtigt eine Erhöhung der Menge des im Netz der Fasern festgehaltenen Füllstoffs die mechanische Stabilität. Die Erhöhung der Additivdosierung verursacht, sowohl für das System CPAM wie für CPEI, eine Zunahme des Gehalts an Füllstoff im Blatt und dadurch verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften. Dieses Phänomen hängt von der Menge des Calciumcarbonats ab, die der Suspension hinzugefügt und dem Anteil, der anschließend entsprechend der Wirksamkeit des Retentionssystems im Blatt reteniert wird.

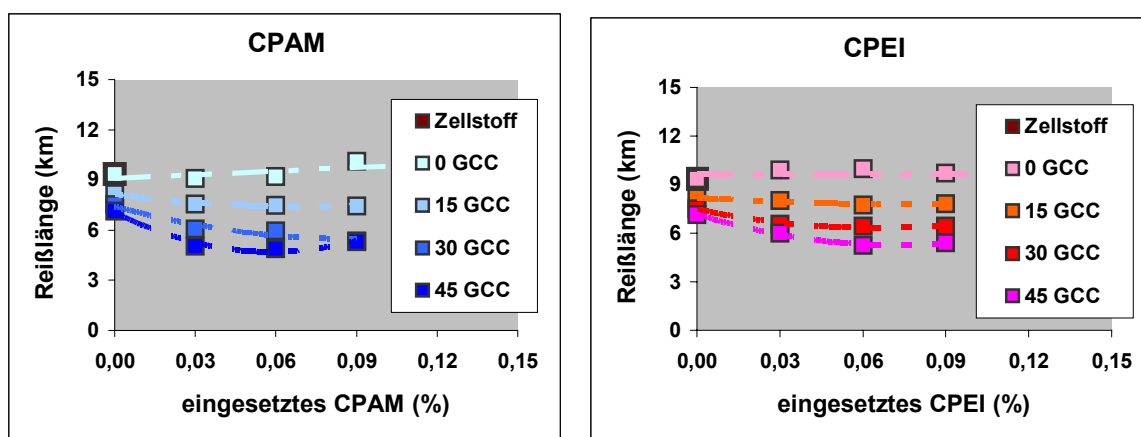


Abbildung 32: Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die mechanischen Eigenschaften bei Verwendung von CPAM und CPEI

Die in der Stoffsuspension („in Masse“) zugefügte Stärke führt zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Dies entspricht den aus der Literatur bekannten Effekten [18,21,106]. In dieser Arbeit wurde eine normale kationische Kartoffelstärke (CSTK) mit einer kationischen fragmentierten Stärke (CFrSTK) siehe Abbildung 33 verglichen.

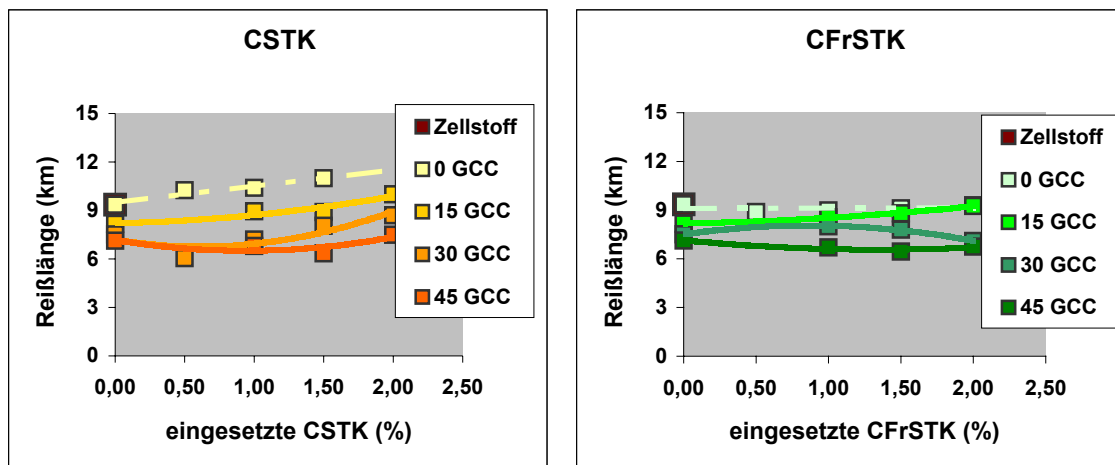


Abbildung 33: Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die mechanischen Eigenschaften bei Verwendung von CSTK und CFrSTK

Es wurde festgestellt, dass für CSTK im Vergleich zum fragmentierten Produkt CFrSTK die Erhöhung der Reißlänge wesentlich größer ist. Berücksichtigt man, dass der bei vergleichbarer Dosierung erreichte Füllstoffgehalt beim Einsatz von CSTK ebenfalls größer ist, kann man ableiten, dass die CFrSTK nicht nur weniger Wechselwirkung mit den Fasern der Papierstoffsuspension zeigt, sondern auch eine geringere Affinität zum Füllstoff. Dies hat zur Folge, dass der Füllstoffgehalt niedrig ist, wodurch sich die optischen Eigenschaften verschlechtern. Siehe Abbildung 35.

Um den Einfluss der Menge des eingesetzten Calciumcarbonats auf die mechanischen und optischen Eigenschaften bei Mehr-Komponenten Systemen zu bestimmen, wurde eine Reihe von Laborblättern mit den in Tabelle 6 angeführten Einsatzmengen der Additive hergestellt.

Tabelle 6: Additivdosierungen für Mehr-Komponenten Systeme

Zugabereihenfolge				Zugabemenge % Wirkstoff / otro Faser		
Zugabemenge Füllstoff %	Additiv 1	Additiv 2	Trockenfestigkeits mittel	CPAM	CPEI	CSTK
15-30-45	CPAM	CPEI	CSTK	0,12	0,50	2,0
15-30-45	CPAM	CPEI	CSTK	0,09	0,25	1,5
15-30-45	CPAM	CPEI	CSTK	0,06	0,10	1,0
15-30-45	CPAM	CPEI	CSTK	0,03	0,05	0,5

Bei den in Abbildung 34 gezeigten Mehr-Komponenten Systemen wurde gefunden, dass sich bei den Versuchen, in denen 30 und 45% Calciumcarbonat eingesetzt wurde, die Reißlänge mit der Erhöhung der Konzentration an Retentionsmittel zunächst verschlechterte.

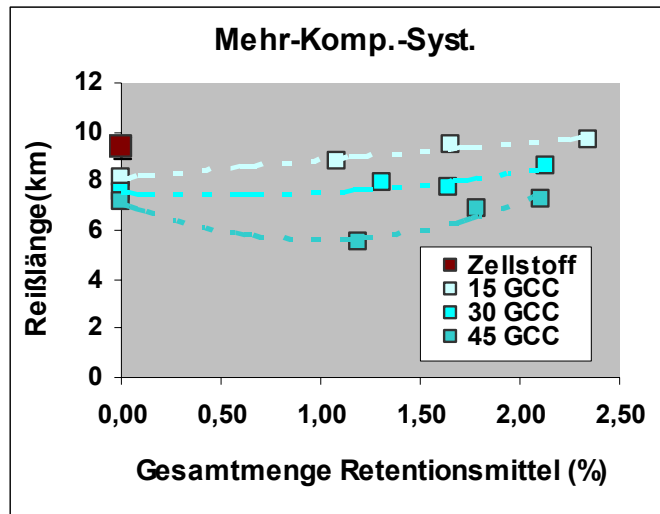


Abbildung 34: Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die mechanischen Eigenschaften bei Mehr-Komponenten-Systemen

Andererseits gibt es bei den Versuchen mit 15% Calciumcarbonat eine signifikante relative Erhöhung der Festigkeit des Papiers.

4.1.4.2 Optische Eigenschaften

Die Diagramme Abbildung 35 zeigen die Abhängigkeiten der optischen Eigenschaften von der Konzentration an Calciumcarbonat und der Menge an Polymer am Beispiel der Opazität. In diesen Systemen kann man feststellen, dass eine Erhöhung in der Konzentration an Calciumcarbonat erwartungsgemäß eine Verbesserung der optischen Eigenschaften des Papiers verursacht. Diese Erscheinung ist teilweise erklärbar aufgrund des höheren Füllstoffgehalts im Blatt. Die Unterschiede der optischen Werte zwischen den Retentionssystemen CPAM und CPEI hängen aber nicht nur vom Füllstoffgehalt ab, da gefunden wurde, dass Blätter, die mit unterschiedlichen Additiven behandelt wurden und die gleiche Menge Füllstoff enthielten, unterschiedliche optische und mechanische Eigenschaften zeigen. Dies kann man nur erklären, wenn man annimmt, dass der Füllstoff in unterschiedlicher Weise im Blatt verteilt ist.

Insbesondere wurde in dieser Arbeit gefunden, dass in Blättern, die mit den unterschiedlichen Retentionssystemen CPAM und CPEI hergestellt worden waren, aber denselben Füllstoffgehalt (18,4%) hatten, wesentliche Unterschiede von bis zu 1,5 km in der Reißlänge, 2,4%-Punkte im Weißgrad und 2,1 %-Punkte in der Opazität auftraten.

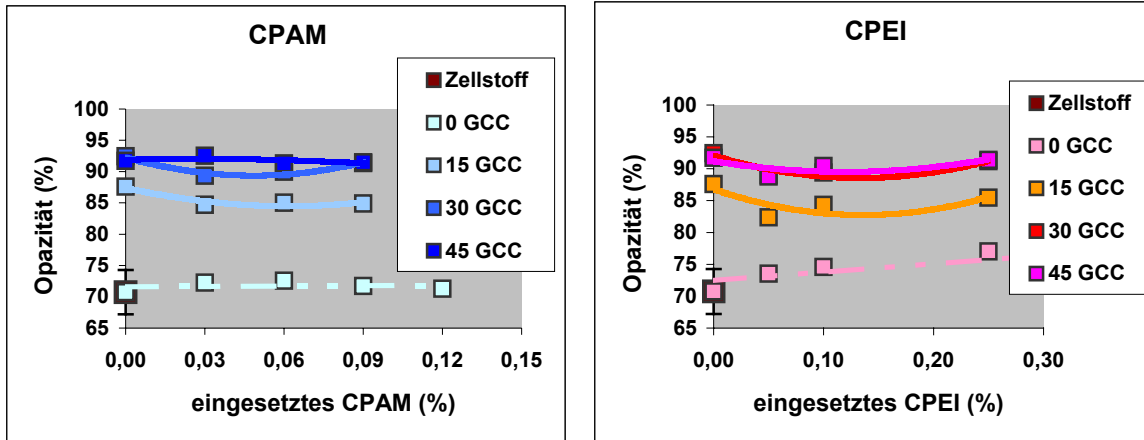


Abbildung 35: Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die optischen Eigenschaften (Opazität) bei Verwendung von CPAM und CPEI

Die in der Masse eingesetzten Stärken zeigen keinen Effekt bezüglich der Werte der Opazität und des Weißgrads (hier nur Opazität dargestellt). Eine Steigerung erzielt man nur bei Erhöhung der Konzentration des eingesetzten Calciumcarbonats. (siehe Abbildung 36).

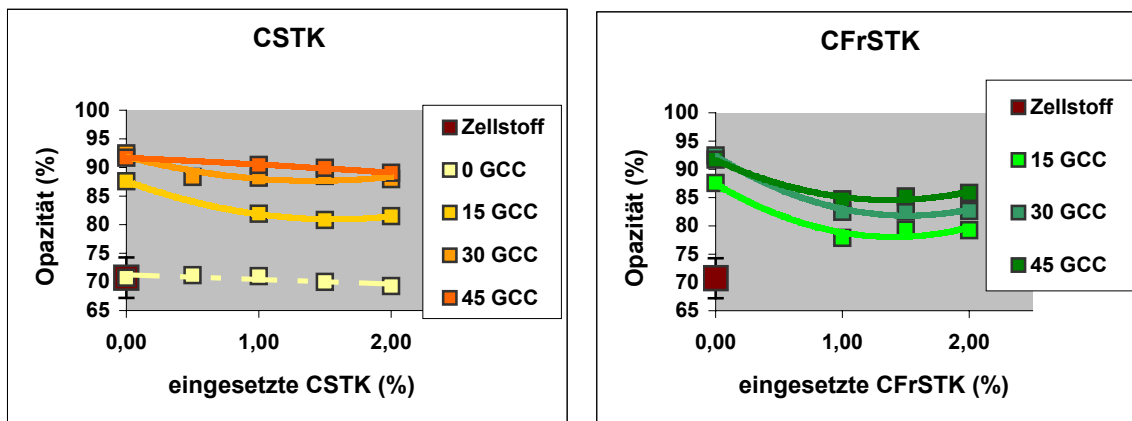


Abbildung 36: Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die optischen Eigenschaften (Opazität) bei Verwendung von CSTK und CFrSTK

Für die Mehr-Komponenten-Systeme gilt, dass sich die Opazität und der Weißgrad mit der Menge des eingesetzten Calciumcarbonats erhöhen. Ein ähnliches Verhalten gilt für die Erhöhung der Konzentration an Polymer (siehe Abbildung 37).

Bei geringem Einsatz an Calciumcarbonat (15%) nimmt die optische Wirkung sogar mit steigender Menge an eingesetztem Polymeren ab, was darauf hindeutet, dass hier zunächst die Füllstoff-Partikel geclustert werden und damit an spezifischer Streuwirkung einbüßen

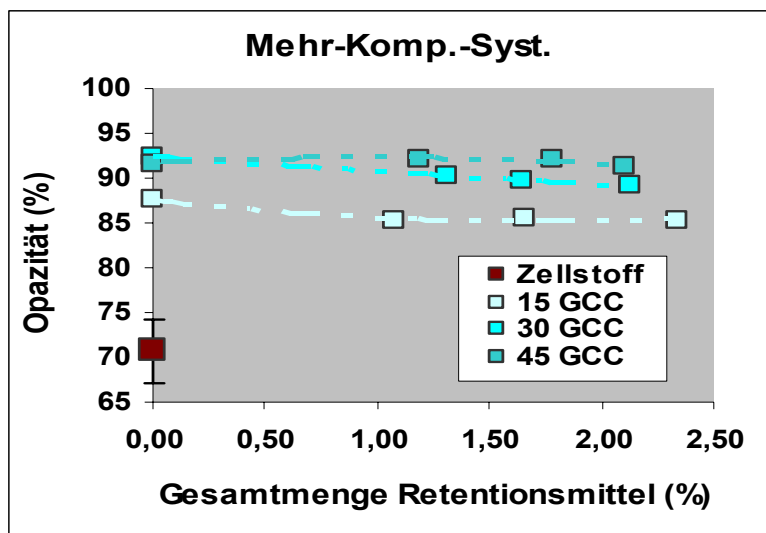


Abbildung 37: Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die optischen Eigenschaften (Opazität) bei Mehr-Komponenten-Systemen

4.1.5 Zusammenhang zwischen optischen und mechanischen Eigenschaften

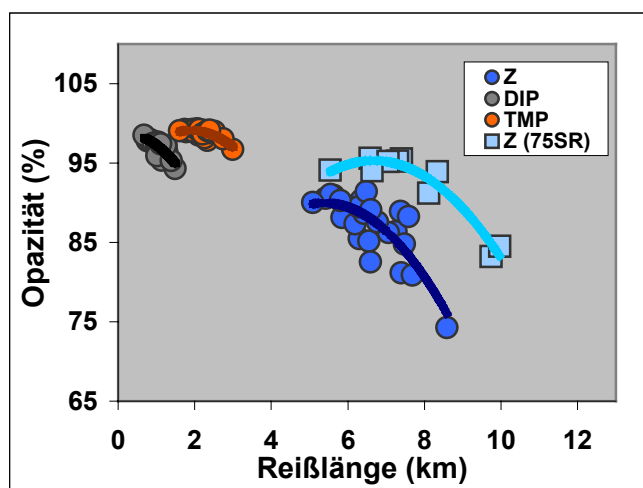
Es wurde eine Reihe von Screeningversuchen durchgeführt, um herauszufinden, inwieweit die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers von den molekularen Papparametern der eingesetzten Retentionssysteme, sowie von Mahlgrad und der Konzentration an eingesetztem Additiv abhängen.

Tabelle 7 zeigt die Daten für die aus Langfaserzellstoff hergestellten Blätter. Es wurden die gleichen Mengen und Konzentrationen an Additiven und Füllstoff für TMP und Deinkingstoff benutzt.

Tabelle 7: Hergestellte Blätter zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen optischen und mechanischen Eigenschaften

ZELLSTOFF	RETENTIONSSYSTEM						EIGESetzte S CALCIUMCARBONAT (%)
	ADDITIVE	NAME	LIEFERFIRMA	KONZENTRATION (%)	M _w (KG7MOL)	LADUNG (MEQ/KG)	
Langerfaserzellstoff							
Langerfaserzellstoff							30
Langerfaserzellstoff	CPAM	PERCOL 47	CIBA	0,06	3,7*10 ⁶	+1,1	30
Langerfaserzellstoff	CPAM	PERCOL 164	CIBA	0,06	3,8*10 ⁶	+1,9	30
Langerfaserzellstoff	CPAM	PERCOL 351	CIBA	0,06	6,0*10 ⁶	0	30
Langerfaserzellstoff	CPAM	PERCOL 182	CIBA	0,06	7,0*10 ⁶	+1,1	30
Langerfaserzellstoff	CPAM	PERCOL 178	CIBA	0,06	4,5*10 ⁶	+1,1	30
Langerfaserzellstoff	APAM-CPEI	POLYMIN AP 99-POLYMIN SK	BASF	0,015 0,1	6,0*10 ⁶ - 2,5*10 ⁶	-5,0 +6,3	30
Langerfaserzellstoff	CPAM-Hydrokolloide	PERCOL 47 HYDROCOL OT	CIBA	0,06 5,0	3,7*10 ⁶ -	+1,1 ANION.	30
Langerfaserzellstoff	CPAM-Hydrokolloide	PERCOL 47 EKA NP 442	CIBA	0,06 5,0	3,7*10 ⁶ -	+1,1 ANION.	30
Langerfaserzellstoff	CPEI	POLYMIN SK	BASF	0,25	2,5*10 ⁶	+6,3	30
Langerfaserzellstoff	PVA	CATIOFAST VHF	BASF	0,3	1,4*10 ⁶	+0,35	30
Langerfaserzellstoff	PVA	POLYMIN PR 8178	BASF	0,06	1,2*10 ⁶	+1,5	30
Langerfaserzellstoff	MEHR- KOMP. CPAM CPEI CSTK			0,06 0,25 1,0	3,7*10 ⁶ 2,5*10 ⁶	+1,1 +6,3	30
Langerfaserzellstoff	Mehr- Komp. CPAM CPEI CFrSTK			0,03 0,10 2,0	3,7*10 ⁶ 2,5*10 ⁶	+1,1 +6,3	30

Analog wurden diese Untersuchungen auch mit anderen Faserstoffen durchgeführt. Abbildung 38 zeigt die charakteristischen Eigenschaften dieser Systeme:



Wie man in der obigen Abbildung sehen kann, zeigt jede Kurve für die verschiedenen Faserklassen eine inverse, nicht lineare Beziehung zwischen der Opazität und der Reißlänge. Eine Zunahme der Opazität, hauptsächlich bedingt durch eine Erhöhung des Füllstoffs, wird durch einen Verlust der Festigkeit erkauft. Der Festigkeitsverlust zeigt sich jedoch nicht linear und ist für die verschiedenen Faserstoffe verschieden stark ausgeprägt. Es variiert die Reißlänge signifikant für gleiche Opazitätswerte. Dies zeigt, dass für Systeme mit der gleichen Füllstoffmenge die Füllstoffverteilung des Blattes verschieden ist und dadurch die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften bewirkt werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass in einem System bestehend aus Flocken, die Calciumcarbonat enthalten, Art und Verteilung der Flocken wichtige Faktoren für die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers sind.

Die Abbildung 38 zeigt ebenso, dass für die drei Fasertypen ein ähnlicher funktioneller Zusammenhang besteht. Der Unterschied liegt einzig in der Lage innerhalb der Abbildung. Andererseits zeigt sich der Effekt des Feinstoffgehalts in der Suspension in der Kurve Z 75°SR, wo der gleiche Langfaserstoff verwendet wurde, jedoch mit einem Mahlgrad von 75°SR. Hier kann man beobachten, wie die Festigkeit und die Opazität des Blattes mit der Erhöhung des Feinstoffes zunehmen. Für dieses System ist ebenfalls der Füllstoffgehalt höher, daher wandert die Kurve in der Abbildung nach oben. Andererseits zeigen sich Wechselwirkungen zwischen der Faser, dem Füllstoff und dem Additiv, wenn unterschiedliche Retentionssysteme verwendet wurden.

Um festzustellen, wie, unabhängig von der Art des Retentionssystems, Opazität und Reißlänge zusammenhängen, wurde eine Reihe von Laborblättern hergestellt, wobei die Konzentration des verwendeten Additivs variierte. In Tabelle 8 wird die Additivdosierung für diese Versuche angegeben.

Tabelle 8: Additivdosierung für Blätter zur Beurteilung des Zusammenhangs zwischen optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers

ZELLSTOFF	°SR	FÜLLSTOFF (%)	CPAM (%)	CPEI (%)	CSTK (%)	CFRSTK (%)
Langefaserzellstoff	30	30	0,03	0	0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0,06	0	0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0,09	0	0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0,12	0	0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0,05	0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0,10	0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0,25	0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0,50	0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0	0,5	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0	1,0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0	1,5	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0	2,0	0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0	0	0,5
Langefaserzellstoff	30	30	0	0	0	1,0
Langefaserzellstoff	30	30	0	0	0	1,5
Langefaserzellstoff	30	30	0	0	0	2,0

In der Abbildung 39 wird das Verhalten der Reißlänge und Opazität für die Retentionssysteme CPAM, CPEI und Mehr-Komponenten-Systeme beschrieben. In der Abbildung 40 werden die entsprechenden Ergebnisse für die in Masse CSTK und CFRSTK eingesetzten Trockenfestigkeitsmittel dargestellt:

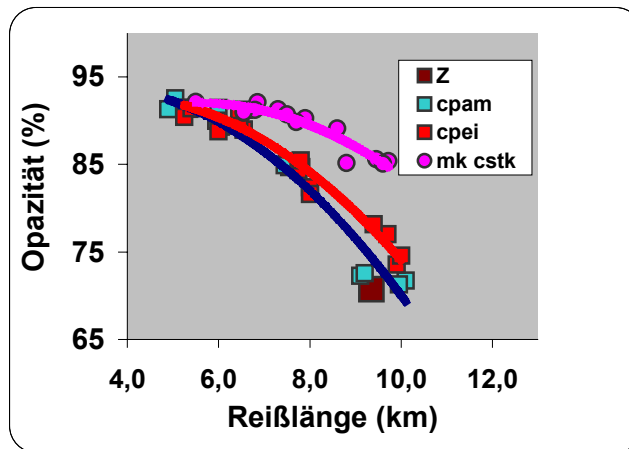


Abbildung 39: Zusammenhang zwischen Opazität und Reißlänge bei Verwendung von CPAM, CPEI und Mehr-Komponenten-Systemen (Faserstoff: Zellstoff)

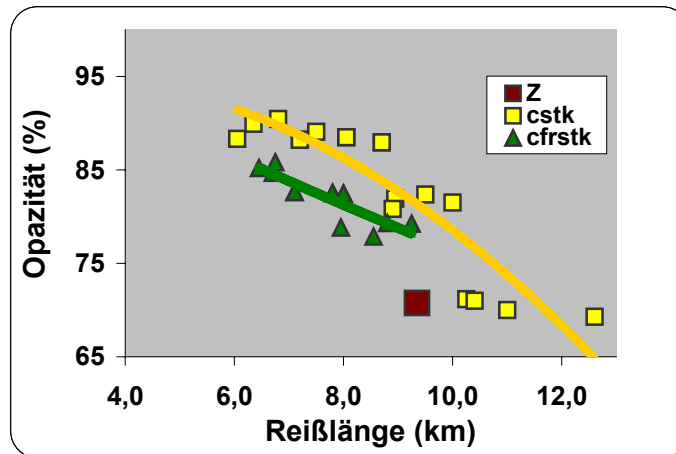


Abbildung 40: Zusammenhang zwischen Opazität und Reißlänge bei Verwendung von CSTK und CFrSTK

Das Verhalten der mechanischen und optischen Eigenschaften in den Retentionssystemen zeigt die gleiche Tendenz wie bereits früher beobachtet. Hier wird ebenfalls deutlich, dass das Retentionsmittel eine charakteristische Flockenbildung verursacht, und daher eine charakteristische Füllstoffverteilung. In Abhängigkeit davon wird für jedes System bei gleichem Füllstoffgehalt eine verschieden hohe Reißlänge erreicht.

Die eingesetzten kationischen Stärken in Masse verhalten sich ähnlich wie die Retentionssysteme CPAM und CPEI.

Eine Zusammenfassung des Verhaltens der Reißlänge und der Opazität hinsichtlich ihres Füllstoffgehalts für alle Systeme mit Langerfaserzellstoff gibt Abbildung 41 wieder, in der die Daten versuchsweise durch eine Funktion zweiter Ordnung angepasst sind. Hier wurden im Gegensatz zu den vorherigen Auswertungen die tatsächlich in den Blättern vorhandenen Füllstoffmengen betrachtet.

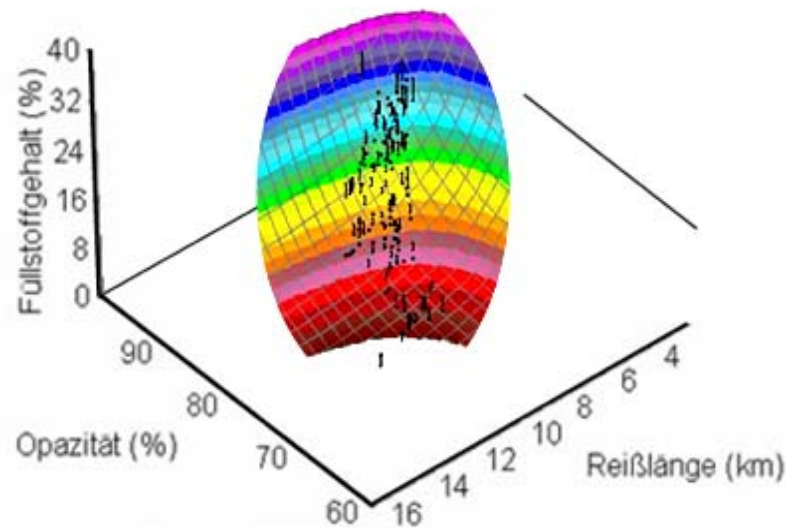
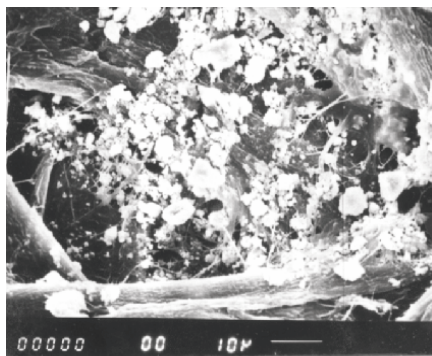


Abbildung 41: Allgemeiner Zusammenhang zwischen Füllstoffgehalt und Papiereigenschaften

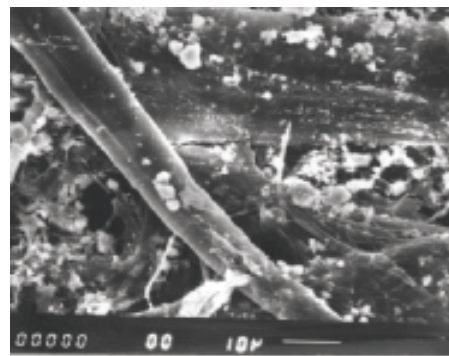
In dieser Zusammenschau ist nur der große allgemeine Trend zu erkennen, dass mit steigendem Füllstoffgehalt die Opazität zu und die Reißlänge abnimmt. Die spezifischen Wirkungen der Additivsysteme lassen sich nur aus einer Auswertung im Einzelnen erschließen.

4.1.6 Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)

Um die Flockungswirkung der untersuchten Retentionssysteme zu charakterisieren und um gleichzeitig die Verteilung der Aggregate des Füllstoffs auf einer mikroskopischen Skala zu beobachten, wurden verschiedene REM-Aufnahmen von Papierblättern aufgenommen, die mit verschiedenen Retentionssystemen hergestellt worden waren. Charakteristische Bildaufnahmen unter gleicher Vergrößerung sind exemplarisch in den folgenden Abbildungen dargestellt.



Retentionsmittel CPAM



Retentionsmittel CPEI

Abbildung 42: REM-Aufnahme, typisch für Blätter mit Retentionssystemen CPAM und CPEI.

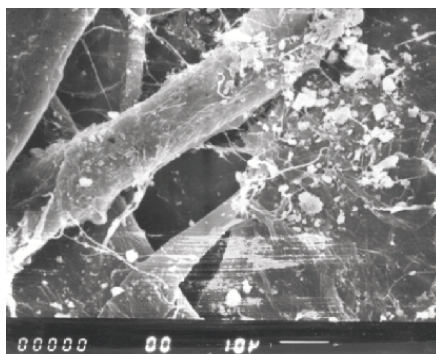


Abbildung 43: REM-Aufnahme, typisch für Blätter mit CSTK

Man beobachtet einen Unterschied in der Struktur der Flocken und der Aggregate des Calciumcarbonats. CPAM führt zu größeren Füllstoff-Flocken als CPEI. Auch bei Stärke findet man eine räumliche Häufung von Füllstoff-Partikeln, die Aggregate sind allerdings viel lockerer als bei CPAM und lassen sich eher durch eine Froschlaich-Struktur beschreiben.

Auch wenn es sich hier nur um Einzelbeobachtungen handelt, steuern diese neue Hinweise dazu bei, die Unterschiede der Füllstoffverteilung zu belegen. Eine Füllstoffverteilung aus kleinen und isolierten Flocken (wie im Falle von CPEI) bzw. eine Füllstoffverteilung aus voluminösen und assoziierten Flocken (wie im Falle von CPAM) verursacht nicht nur Unterschiede im Füllstoffgehalt, sondern auch Unterschiede in den spezifischen optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers (siehe Tabelle 9).

Die spezifische Streuwirkung des Füllstoffs ist im System CPEI deutlich höher als mit CPAM. Dies muss auf die verstärkte Füllstoff-Clusterung bei CPAM zurückgeführt werden. Die Streuwirkung von mit Stärke retiniertem Füllstoff ist ebenfalls relativ niedrig.

Tabelle 9: Mechanische und optische Eigenschaften der elektronenmikroskopisch untersuchten Blätter

SYSTEME Z-30%GCC-	FÜLLSTOFF- GEHALT (%)	FÜLLSTOFFCLUSTE- RUNG	OPAZI- TÄT (%)	SPEZIFISCHER OPAZITÄTS- BEITRAG	REIßLÄNGE (KM)
CPAM 0,06%	18,5	größere Cluster, kompakt	89,3	1,01	6,05
CPEI 0,10%	14,9	kleine Cluster, verteilt	89,4	1,26	6,45
CSTK 1,0%	18,4	mittlegroße lockere Cluster, verteilt	88,2	0,95	7,20

4.2 Bestimmung des Flockungszustandes in den Stoffsuspensionen

Die Bestimmung des Flockungszustandes in der Stoffsuspension wurde mit Hilfe eines FBRM genannten Messgerätes durchgeführt, das ein direktes Maß für die Flockengröße liefert und im Abschnitt 6.2.8. beschrieben wird. Für jede Papierstoffsuspension wurde mit dieser Methode die Veränderung der Flockenanzahl und ihre Größe während einer bestimmten Einwirkungszeit der Additive gemessen.

Die analysierten Suspensionen waren die gleichen, wie sie auch bei der Bestimmung der Sedimentation, der Entwässerung und der Clustergröße in der daraus hergestellten Blättern

verwendet wurden. Die detaillierten Angaben zu den Konzentrationen von Additiv, Füllstoff und sonstigen Komponenten finden sich in Tabelle 5 und Tabelle 6. In der folgenden Abbildung 44 wird eine beispielhafte Messung der Flockenanzahl für verschiedene Größenklassen MCLs (bzw. Sehnenlänge, eine Messgröße, die von der Flockengröße abhängt; siehe Abbildung 115) in Abhängigkeit von der Versuchszeit dargestellt, wobei die Zugabereihenfolge der Additive variiert wurde.

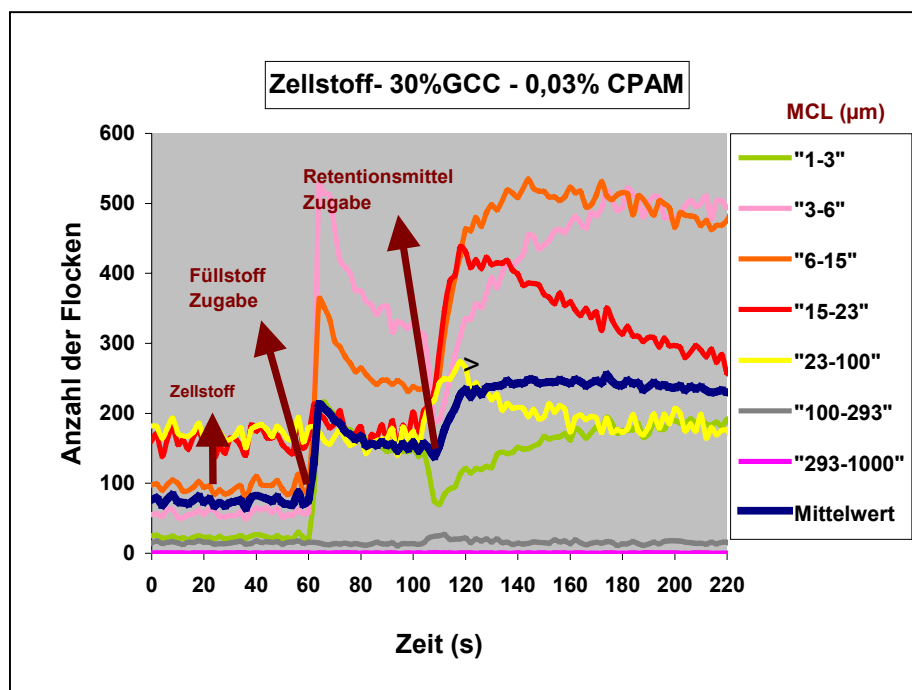


Abbildung 44: Beispiel einer Messung der Partikelzahl verschiedener Größe (MCL) für eine Papierstoffsuspension. Ausgangsprobe: reine Faserstoffsuspension; Änderung bei Zugabe von 30% Füllstoff, anschließend Dosierung von 0,03% CPAM

Die Abbildung 44 zeigt die Wirkung der Zugabe der Komponenten der Suspension und man sieht, wie die Zahl von Flocken bestimmter Größe zu- oder abnimmt, abhängig vom Effekt, den jedes zugefügte Additiv hat.

Die verschiedenen Kurven entsprechen der Größenkategorie der MCL, die für die Analyse verwendet wurde. Sie stellt ein relatives Maß für die Flockengröße dar. Die Rührgeschwindigkeit betrug 750 r.p.m., sie wurde für alle untersuchten Papierstoffsuspensionen beibehalten.

4.2.1 Mikro-Flockeneigenschaften in der Papiersuspension

Mit den Daten, die bei der Messung der Flockengröße mit Hilfe des Messgerätes FBMR gewonnen wurden, wurde eine weitere Analyse durchgeführt, die es erlaubt, die Verteilung der gefundenen Flockenmenge in Abhängigkeit von verschiedenen mittleren Flockengrößen zu verfolgen. Erfasst werden hier nur Partikel einer Größe bis zu 1 mm. Das heißt, hier werden die Füllstoffprimärteilchen und die Füllstoff-Cluster sichtbar. Der Faserstoff enthält auch eine gewisse Menge von Feinstoff, der hier ebenfalls erfasst wird.

Von den Fasern selbst wird nur der Querschnitt „gesehen“.
Ein Beispiel für diese Analyse wird in der Abbildung 45 gezeigt:

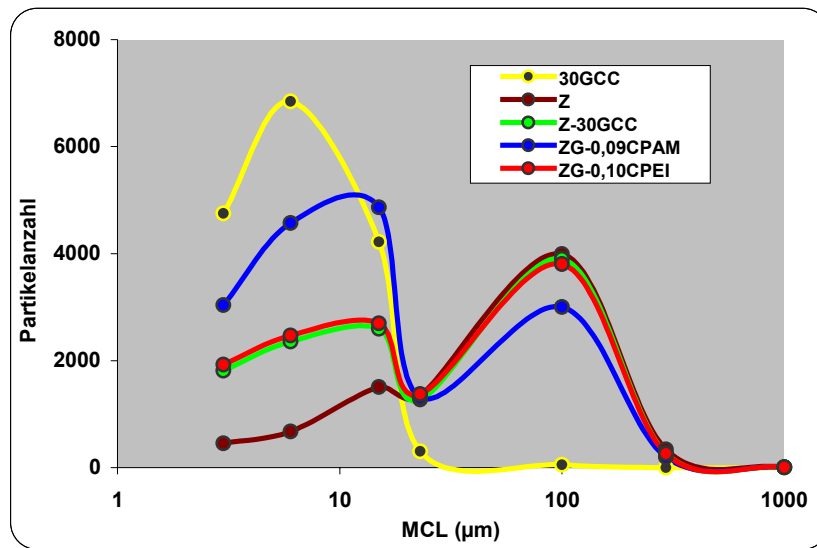


Abbildung 45: Größenverteilung der Füllstoffcluster in der Papiersuspension bei verschiedenen Stoffsuspensionen

Wie an der obigen Grafik abgelesen werden kann, kann man die Verteilungskurve der Partikelgrößen in verschiedenen Papierstoffsuspensionen bestimmen. Die gelbe Kurve stellt die Ergebnisse bei Einsatz nur von Füllstoff in einer 30%iger Konzentration dar. Es zeigt sich, dass die Verteilung der Flocken in dem Bereich zwischen 6-10 µm sein Maximum erreicht. Das bedeutet, dass beim Eintragen von Füllstoff sich dieser überwiegend nicht in Form isolierter Einzel-Partikeln verteilt, sondern dass er Aggregate formt, die nach ihrer Größe zu urteilen aus 2 oder mehr Primärpartikeln CaCO_3 bestehen (nach Herstellerangaben sind 50% der Primärpartikel größer oder gleich 2 µm).

Auf die gleiche Weise kann eine Zellstoffsuspension analysiert werden, wobei man eine Flockengrößenverteilung findet, wie sie die braune Kurve darstellt. Die Mehrzahl der erfassten Partikel oder Flocken hat hier eine mittlere Größe nahe 100 µm (Entsprechend dem Querschnitt von gequollenen Fasern oder Faserassoziaten). Dies ist ein Wert, der der Aggregation zwei oder mehrerer Fasern sehr nahe kommt (die mittlere Breite jeder Faser ist ca. 30 µm).

Bei Vergleich mit der Kurve für 30% GCC in Wasser erkennt man, dass sich im Bereich einer mittleren Flockengröße zwischen 6-15 µm, die Wechselwirkungen zwischen den Additiven, dem Füllstoff und den Fasern beobachten lassen.

Wenn einer Zellstoffsuspension 30% Calciumcarbonat als Füllstoff zugefügt wird, entspricht die Teilchengrößen-Verteilung der grünen Kurve (mit Z-30%GCC beschriftet). Hier kann man sehen, wie der Füllstoff und die Faser interagieren, indem sie stabile Assoziate mit einem mittleren Flockengrößen-Querschnitt von 15 µm bilden. Man kann festhalten, dass die Primärpartikel des Füllstoffs bevorzugt durch den Faserstoff und nicht von anderen Füllstoffpartikeln angezogen werden. Auf diese Weise bilden sich in der Suspension mehr Füllstoff-Faser-Assoziate als Aggregate aus Füllstoff.

Wenn man einer Suspension aus Zellstoff und 30% Füllstoff ein Retentionsadditiv

hinzufigt, erhält man zwei weitere Kurven: blau für das Additiv CPAM und rot für CPEI. Die Flockenbildung beider Retentionssysteme ist unterschiedlich. Im Fall CPAM sucht das Polymer bevorzugt die Verbindung mit dem Füllstoff und begünstigt so die Bildung von größeren Füllstoffclustern, gleichzeitig erlaubt es die Bildung von Faser-Füllstoffaggregaten.

Im Gegensatz dazu bevorzugt das CPEI die Verbindung mit den Fasern und benachteiligt die Bildung von Füllstoffaggregaten. Die dadurch gebildeten Flocken sind instabil und auf der Oberfläche der aus solchen Suspensionen gebildeten Blättern findet man zwar viele Cluster, diese haben jedoch eine geringere durchschnittliche Größe.

4.2.1.1 Einfluss der Dosiermenge an Polymer auf die Flockungseigenschaften bei CPAM – CPEI

Um den Einfluss der Polymermenge auf die Eigenschaften der Flockenbildung zu untersuchen, wurden eine Reihe von Suspensionen untersucht, wobei bei jeder die Konzentration des Polymers variiert, aber die eingesetzte Calciumcarbonatmenge mit 30% konstant gehalten wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der

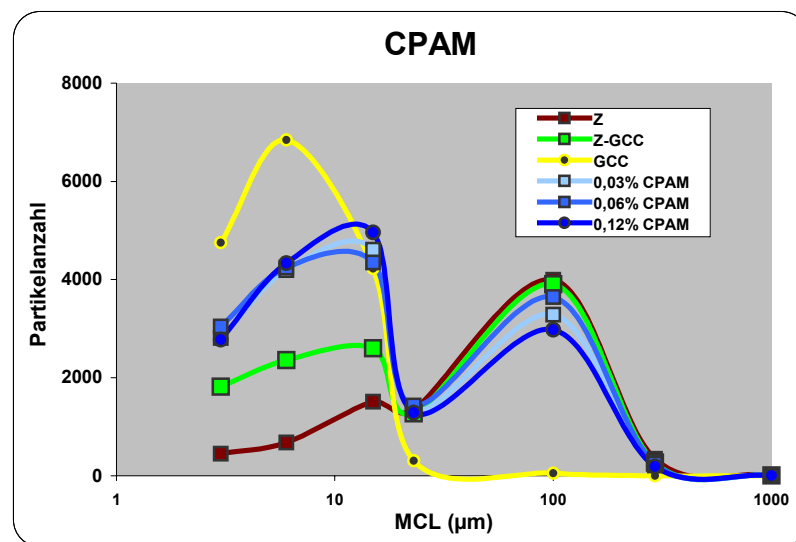


Abbildung g 46 zu sehen.

Abbildung 46: Einfluss der Dosiermenge an Polymer CPAM auf die Flockung

Die Grafik zeigt, dass die Erhöhung der CPAM Konzentration in der Suspension bei konstanten Werten eingesetzten Calciumcarbonats eine Erhöhung in der Anzahl der Füllstoff-Flocken bzw. Partikel erzeugt, die zudem auch mit steigender Polymerkonzentration an Größe zunehmen.

Die Papierstoffsuspensionen mit CPEI erzeugen andererseits kleinere und weniger Füllstoffcluster im Vergleich mit den Systemen, die CPAM enthalten (siehe Abbildung 47)

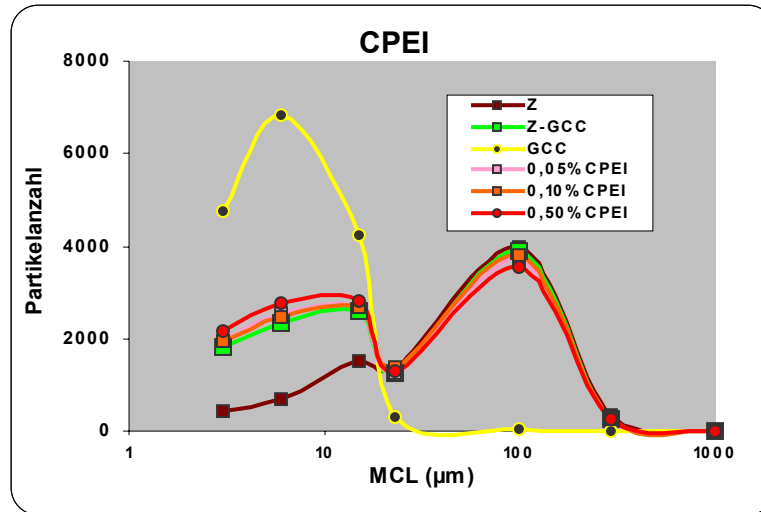


Abbildung 47: Einfluss der Dosiermenge an CPEI auf die Flockung

Die Zahl von Füllstoffcluster steigt im Gegensatz zu Systemen mit CPAM bei CPEI nur geringfügig mit der Polymerkonzentration an.

4.2.1.2 Einfluss der Dosiermenge an Polymer auf die Flockungseigenschaften bei CSTK und CFrSTK

Der Beitrag der Stärken auf die Flockenbildung und der Einfluss, den die Stärkemenge auf das Flockungsverhalten haben, ist für CSTK der Abbildung 48 und für CFrSTK in Abbildung 49 zu sehen.

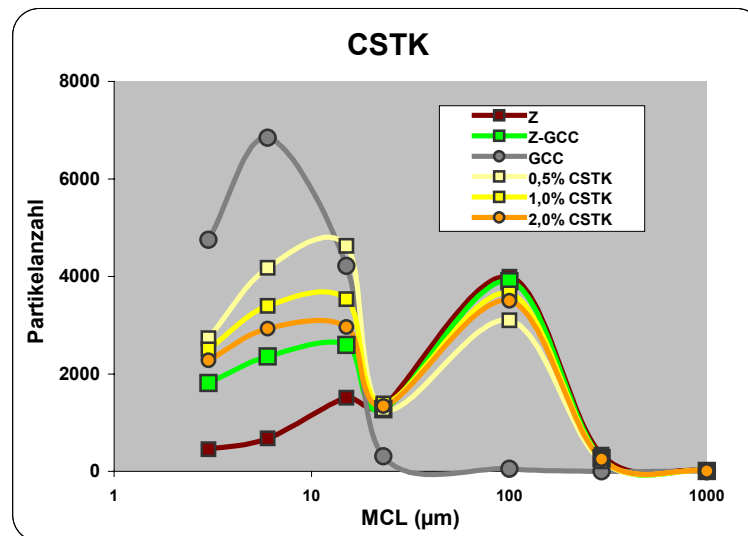


Abbildung 48: Einfluss der Dosiermenge an Stärke auf die Flockung bei Verwendung von CSTK

Die Zunahme der Konzentration der CSTK in der Papierstoffsuspension führt zu einer Abnahme der Füllstoffcluster, wenn die Menge des eingesetzten Calciumcarbonats konstant

bei 30% bleibt. Diese Ergebnisse unterstützen die Diskussion aus dem Kapitel 4.2.2.2, wo gefunden wurde, dass auch der Flockenindex nur dann zunimmt, wenn in der Suspension ein Stärkeüberschuss mit minimalen Füllstoffmengen in Kontakt kommt oder umgekehrt. Im vorliegenden Fall ist die zugefügte Füllstoffmenge relativ hoch und deshalb kann nur bei geringen Stärkekonzentrationen eine Verstärkung der Flockenbildung ebenso wie eine leichte Zunahme in der Flockengröße beobachtet werden. Dieses Phänomen könnte interpretiert als ein Wettbewerb zwischen Füllstoff und kationischer Stärke um die Verbindung mit der Faser, wodurch die Flockengröße und –anzahl stark vom Konzentrationsverhältnis dieser Stoffe abhängt.

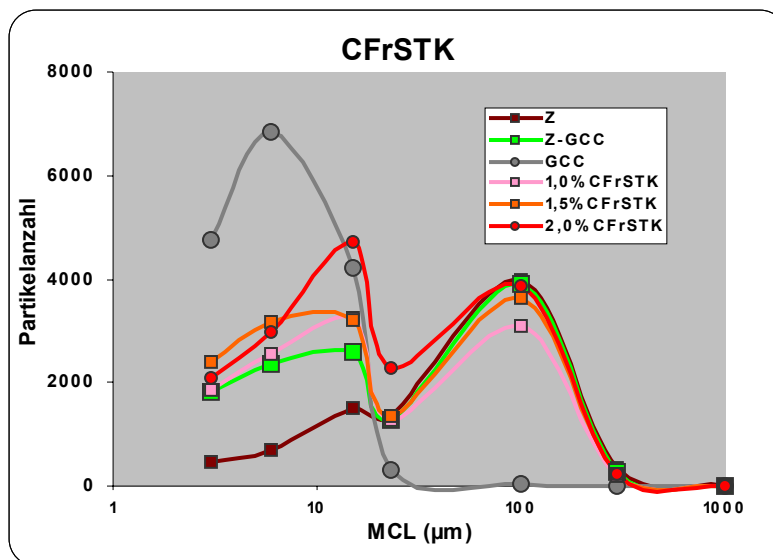


Abbildung 49: Einfluss der Dosiermenge an Stärke auf die Flockeneigenschaften bei Verwendung von CFrSTK

In den Suspensionen, bei denen mit CFrSTK gearbeitet wurde, kann man beobachten, dass eine Erhöhung in der Konzentration der CFrSTK tendenziell die Füllstoffclustergöße und –anzahl in der Suspension erhöht. Dieses Verhalten darf bei Anwendung der verwendeten Methode nur als Tendenz analysiert werden, da es keine experimentelle Möglichkeit gibt, korrekte absolute Messwerte zu erhalten und deshalb die gemessenen Werte überschätzt werden können (siehe die Diskussion im Abschnitt 4.2.2.2).

4.2.2 Flockenindex

Um ein weiteres Maß zu finden, das es erlaubt, das Verhalten der Flocken in der Papierstoffsuspension zu identifizieren und so den Einfluss der verschiedenen Retentionsadditive auf die Flockenbildung zu charakterisieren, wurde ein Wert der Flockenbildung definiert, der Flockenindex genannt wird. Die Definition des Flockenindex lehnt sich an die des Verteilungswertes an (siehe 4.4.2.)

Der Flockenindex wurde wie folgt festgelegt:

$$Flockenindex = \sqrt{f} / m$$

f = Standardabweichung der Flockenanzahl der Papierstoffsuspension

m = Mittelwert der Flockenanzahl der Papierstoffsuspension

Formel 2: Flockenindex

Der Flockenindex beschreibt das Flockungsverhalten der Papierstoffsuspension. Wenn der Wert Null ist, heißt das, es gibt keinen Unterschied in der Größe und der Menge der Flocken zwischen dem Beginn (als nur Wasser im System enthalten war) und dem Ende (nach Zugabe aller Komponenten des Systems) der Messung. Ein Flockenindex von Null zeigt an, dass es keine Flocken in der Suspension gibt, während ein Flockenindex größer als Null anzeigt, wie groß die Flockenbildung ist. Insbesondere führt ein Anstieg der Zahl der erfassten Flocken zum Anstieg der Streuung der Wertemenge und damit zu einer Zunahme des Flockenindex.

Der Flockenindex stellt einen charakteristischen Wert für jedes System dar und hängt von den Wechselwirkungen zwischen den Fasern, den Additiven und den Füllstoffen in der Suspension ab. In der Abbildung 50 wird grafisch dargestellt, wie der Flockenindex für eine Papierstoffsuspension mit 30% Calciumcarbonat und 0,03% CPAM ermittelt wurde.

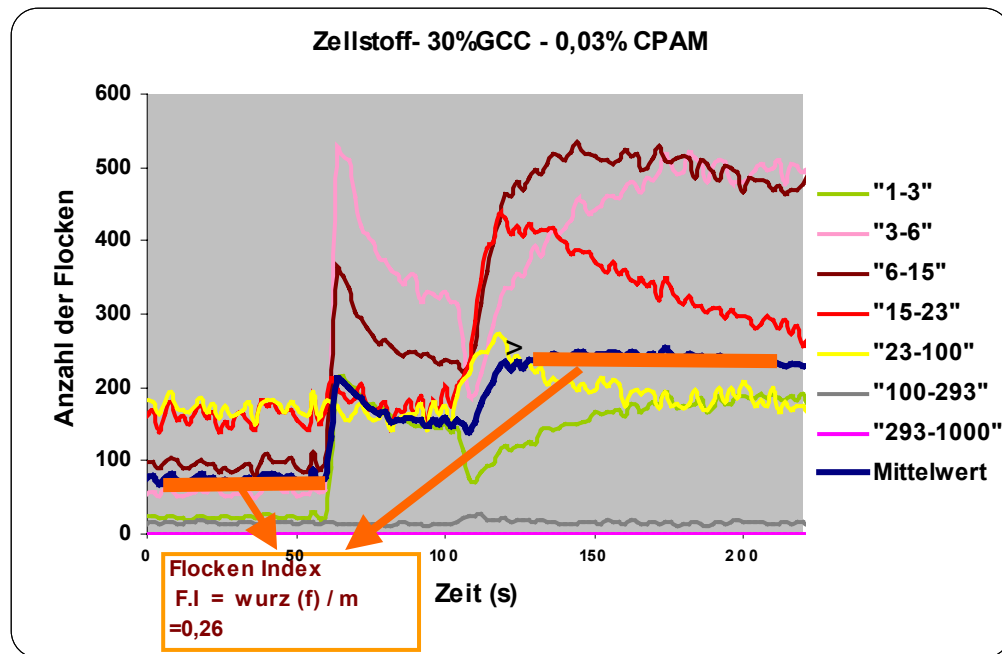


Abbildung 50: Zur Bestimmung des Flockenindex am Beispiel der in Abb 43 gezeigten Messungen

Der Flockenindex beschreibt im Wesentlichen den Anstieg der Gesamtzahl von Flocken aller erfassten Größenklassen, er differenziert daher nicht zwischen Füllstoffclustern und Faseraggregaten. Somit ist er ein Maß für die mittlere Gesamtflockungstendenz in der heterogenen Stoff-Suspension.

4.2.2.1 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und eingesetzter Calciumcarbonatmenge auf den Flockenindex bei Verwendung von CPAM bzw. CPEI

Der Flockenindex für die CPAM und CPEI enthaltenden Suspensionen hängt von der eingebrachten Gesamtladung, von der Konzentration des eingesetzten Polymers und von der Menge des eingesetzten Calciumcarbonats ab und wird wie folgt beeinflusst (siehe Abbildung 51).

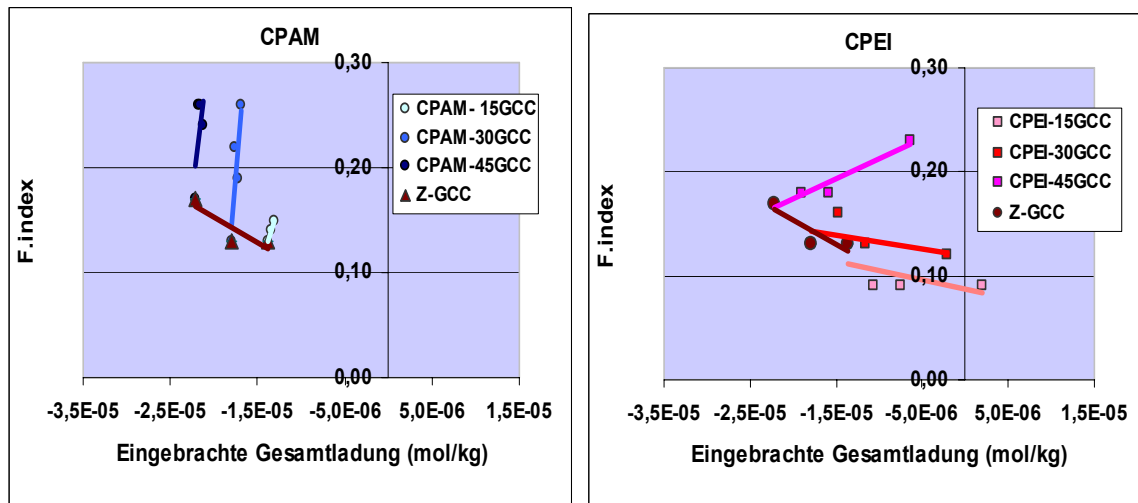


Abbildung 51: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und eingesetzter Calciumcarbonatmenge auf den Flockenindex bei Verwendung von CPAM bzw. CPEI

Während eine praxisgemäße CPAM-Dosierung den Flockenindex recht stark erhöht, ohne dass die Ladungsbilanz wesentlich verändert wird, wirkt sich CPEI stärker auf die Ladungsbilanz und nur geringfügig auf die Flockenbildung aus.

Im Unterschied zum CPAM System wurden im Fall des CPEI insgesamt niedrigere Flockenindexwerte gefunden, was zeigt, dass die Flockenbildung im System mit CPEI geringer ist. Jedoch tendiert bei einem hohen Füllstoffgehalt der Flockenindex auch zu höheren Werten, wenn die CPEI Menge in der Suspension zunimmt.

4.2.2.2 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und eingesetzter Calciumcarbonatmenge auf den Flockenindex bei Verwendung von CSTK, CFrSTK und bei Mehr-Komponenten-Systemen

Die Flockungswirkung der Trockenfestigkeitsmittel wurde ebenfalls mit Hilfe des Flockenindex verfolgt. Die Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung 52.

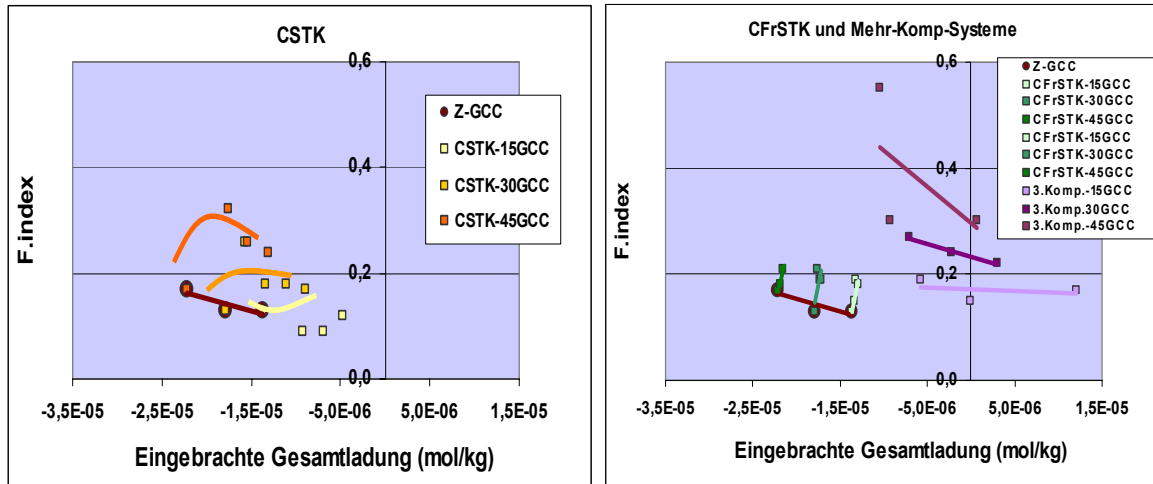


Abbildung 52: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und eingesetzter Calciumcarbonatmenge auf den Flockenindex bei Verwendung von CSTK, CFrSTK und bei einem Dreikomponentensystem

Bei den Suspensionen, die CSTK enthalten, führt eine Zunahme in der eingesetzten Calciumcarbonatmenge zu einem höheren Flockenindex. Dieses Phänomen zeigt, wie die Füllstoff-Cluster-Bildung merklich zunimmt, sobald hohe Konzentrationen von CSTK in der Suspension in Kontakt mit kleinen Mengen Füllstoff oder im umgekehrten Fall, sobald große Mengen Füllstoff in Kontakt mit niedrigen Stärkekonzentrationen kommen. Allerdings ist davon auszugehen, dass sich die bei unterschiedlichen Verhältnissen von Stärke zu Pigment entstehenden Cluster in ihrer Struktur unterscheiden, was aber im Flockenindex nicht zu erkennen ist.

Im Fall der CFrSTK zeigte sich eine experimentelle Einschränkung, was dazu führte, dass die Analyse der Ergebnisse nicht aussagekräftig ist. Da die CFrSTK eine schlechte Löslichkeit besitzt, wurden die festen CFrSTK Partikel von dem Detektor ebenfalls als Flocken gezählt und somit die in der Papierstoffsuspension vorhandene echte Flockenanzahl zu hoch eingeschätzt. Aus diesem Grund werden diese Ergebnisse für den Flockenindex zwar gezeigt, jedoch nicht diskutiert.

Für die Mehr-Komponenten-Systeme wurde ebenfalls gefunden, dass bei Erhöhung des eingesetzten Füllstoff in der Suspension der Flockenindex steigt und dass dieser Wert besonders groß wird, wenn die CPAM-Menge in der Suspension maximal ist. Das würde bedeuten, dass bei diesen Retentionssystemen die Rolle des CPAM besonders wichtig für die Clusterbildung ist.

4.3. Charakterisierung der Flockung in Suspension

4.3.1 Messung der Entwässerungskinetik

Das Flockungsniveau einer Papierstoffsuspension kann auch indirekt durch die Messung der Veränderung des Filtrationsverhaltens („Entwässerung“) über die Zeit bestimmt werden, da insbesondere die Bildung von Faserflocken in der Papierstoffsuspension direkt die Entwässerung beeinflusst. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur diskutiert [107,108]. Je stärker das Ausmaß der Faserflockung, desto ungleichmäßiger ist das sich bildende Faservlies bei der Blattbildung, so dass das Wasser durch die entstehenden Lockerbereiche des Vlieses leichter abfließen kann.

Man kann erwarten, dass jedes Retentionssystem sein jeweils charakteristisches Flockungsverhalten auf die Suspension überträgt, so dass die Beobachtung der Entwässerungskinetik hilft, das Retentionssystem zu charakterisieren. Um den Effekt zu messen, den ein bestimmtes Retentionssystem auf die Entwässerung hat, geht man von einem Differenzwert aus, der hier Entwässerungsdifferenz heißt. Der Wert wird nach Formel 3 berechnet).

$$\text{Entwässerungsdifferenz} \equiv \frac{A - B}{B} * 100\%$$

A = maximale Entwässerungsgeschwindigkeit der Suspension mit Additiven

B = maximale Entwässerungsgeschwindigkeit der Suspension ohne Additive (nur Zellstoff)

Formel 3 Entwässerungsdifferenz

4.3.1.1 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die Entwässerung

Die Werte der Entwässerungsdifferenz für die Systeme mit CPAM und CPEI können der Abbildung 53 entnommen werden. In diesen Versuchen wurde die Calciumcarbonatkonzentration und die Menge des zugesetzten Additivs variiert und damit die eingebrachte Gesamtladung verändert.

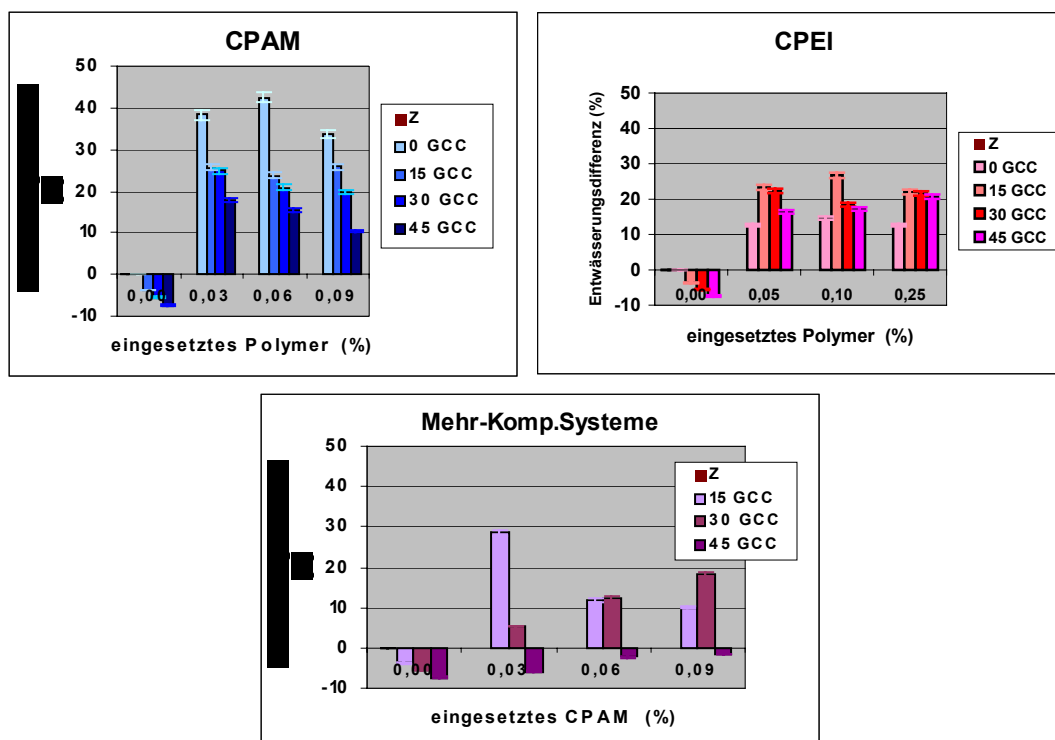


Abbildung 53: Entwässerungsdifferenzen in Papierstoffsuspensionen mit CPAM, CPEI und bei Mehr-Komponenten Systemen

In allen Fällen führt Zugabe von Füllstoff zur Faserstoffsuspension ohne weiteres Additiv zu einer geringen Entwässerungsverzögerung, was mit der dispergierenden Wirkung des anionischen Füllstoffs auf die anionischen Fasern in Zusammenhang gebracht werden kann.

Die kationischen Hilfsmittel beschleunigen infolge einer mehr oder weniger starken Faserflockung die Entwässerung. Dies besonders ausgeprägt bei CPAM.

Eine Erhöhung der eingesetzten Calciumcarbonatmenge vermindert die Entwässerungsbeschleunigung für die Suspensionen mit CPAM. Diese Ergebnisse können in Verbindung gebracht werden mit der Tendenz zur Bildung von Faserstoffflocken: mit CPAM erhält man in Abwesenheit von Füllstoff große Faserstoffflocken, von denen bekannt ist, dass sie die Entwässerungsgeschwindigkeit der Suspension erhöhen. Bei größeren Calciumcarbonatmengen entstehen dichtere Füllstoffflocken. Dadurch können weniger Faserflocken gebildet werden, so dass sich die Entwässerungsgeschwindigkeit nicht so stark erhöhen kann.

Die Entwässerungsgeschwindigkeit der Suspension mit CPEI nimmt ebenfalls in Abwesenheit von Füllstoff vergleichsweise geringfügig zu, was darauf hindeutet, dass CPEI kaum direkt Faserflocken bildet. Eine geringe Menge von Füllstoff verstärkt hier sogar die Bildung von Faserflocken.

Diese Tatsache deutet darauf hin, dass der Grad der Faser-Faser-Bindung in der Suspension durch die Menge der Füllstoffe beeinflusst wird. Dieser Einfluss ist weniger deutlich in den Systemen mit CPEI als in den Systemen mit CPAM. Die Abbildung lässt außerdem eine leichte Tendenz zur Erhöhung der Entwässerung erkennen, wenn größere Mengen CPEI

hinzugegeben werden.

Bei der Analyse der Mehr-Komponenten-Systeme (siehe Abbildung 53), wurde festgestellt, dass die Erhöhung der eingesetzten Calciumcarbonatmenge eine deutliche Abnahme der Entwässerungsgeschwindigkeit der Suspension zur Folge hat.

Zum Einfluss der Konzentration der Additive auf die Entwässerung, wurde gefunden, dass sich bei einer Calciumcarbonatkonzentration von 15% die Entwässerung bei Erhöhung der Additivmenge verbessert, während bei Calciumcarbonatkonzentrationen zwischen 30 und 45% die Entwässerungsgeschwindigkeit abnimmt. Dieser Effekt könnte mit der Ladungsbilanz der Teilchen in der Suspension zusammenhängen, die fallweise stabilisierend auf die Flocken wirkt.

4.3.1.2 Einfluss der Dosiermenge an Trocknungsfestigkeitsmittel und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die Entwässerung

Wie sich eine Stärkezugabe in der Masse auf die Entwässerung der Suspension auswirkt, wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 54.

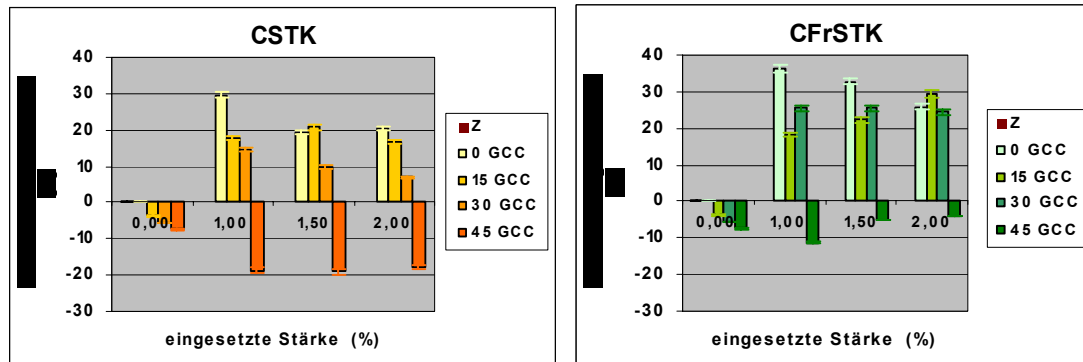


Abbildung 54: Entwässerungsdifferenz in Papierstoffsuspensionen mit CSTK und CFrSTK

Es wird deutlich, dass eine Erhöhung der eingesetzten Calciumcarbonatmenge für beide Stärketypen eine Abnahme der Entwässerungsgeschwindigkeit der Suspension bewirkt. Dies zeigt, wie die in die Masse zugegebenen Trockenfestigkeitsmittel mit den Fasern und dem Füllstoff zusammenwirken und so das Flockungsverhalten ähnlich verändern wie die Retentionsmittel. Außerdem wurde beobachtet, dass im Falle von CSTK eine Erhöhung der Stärkekonzentration in der Suspension die Entwässerungsgeschwindigkeit vermindert, während im Falle von CFrSTK diese zunimmt. Hier spielt aber neben der Wirkung auf die Flockenbildung auch der Beitrag zur Viskosität der kontinuierlichen Phase (wässrige Lösung) eine Rolle.

Beim Einsatz von CSTK erhöht sich die Viskosität und die Entwässerung wird verschlechtert, während beim Einsatz von CFrSTK Suspensionen mit geringerer Viskosität entstehen, die die Entwässerung bei höherer Zugabe von CFrSTK weniger beeinträchtigen.

4.3.2 Untersuchungen zum Sedimentationsverhalten

Eine weitere indirekte Methode, um das Flockenverhalten in der Papierstoffsuspension zu

charakterisieren, besteht darin, die Sedimentationszeit und das maximale Sedimentationsvolumen zu bestimmen. Eine Papierstoffsuspension mit hoher Flockenbildungstendenz sedimentiert in der Regel schneller als ein System, bei dem die gebildeten Flocken instabil oder sehr voluminös sind. Durch die Bestimmung des maximalen Sedimentationsvolumens erhält man einen Vergleichsmaßstab für jedes System, der auf indirektem Weg den Flockenbildungsgrad anzeigt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Papierstoffsuspensionen mit den Additivkonzentrationen untersucht, die in der Tabelle 2 angegeben werden. Für die untersuchten Mehr-Komponenten-Systeme mit CSTK und CFrSTK (siehe Tabelle 6) wird die Zusammensetzung der für diesen Versuch hergestellten Blätter betrachtet.

4.3.2.1 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge

Die Faserstoffsuspension unterschiedlicher Zusammensetzung wurden auch hinsichtlich ihres Sedimentationsverhaltens untersucht, wobei sowohl die Sedimentationsgeschwindigkeit als auch das Sedimentationsendvolumen gemessen wurde. Hier wird nur das Sedimentationsvolumen diskutiert, das zu den Entwässerungsmessungen komplementäre Information liefert. Durch starke Wechselwirkungen zwischen den Fasern bildet sich ein dichteres Sediment mit einem geringeren spezifischen Volumen.

Für die untersuchten Suspensionen mit CPAM, CPEI bzw. für Mehrkomponentensystem finden sich die Ergebnisse der Messungen des Sedimentationsvolumens in der Abbildung 55:

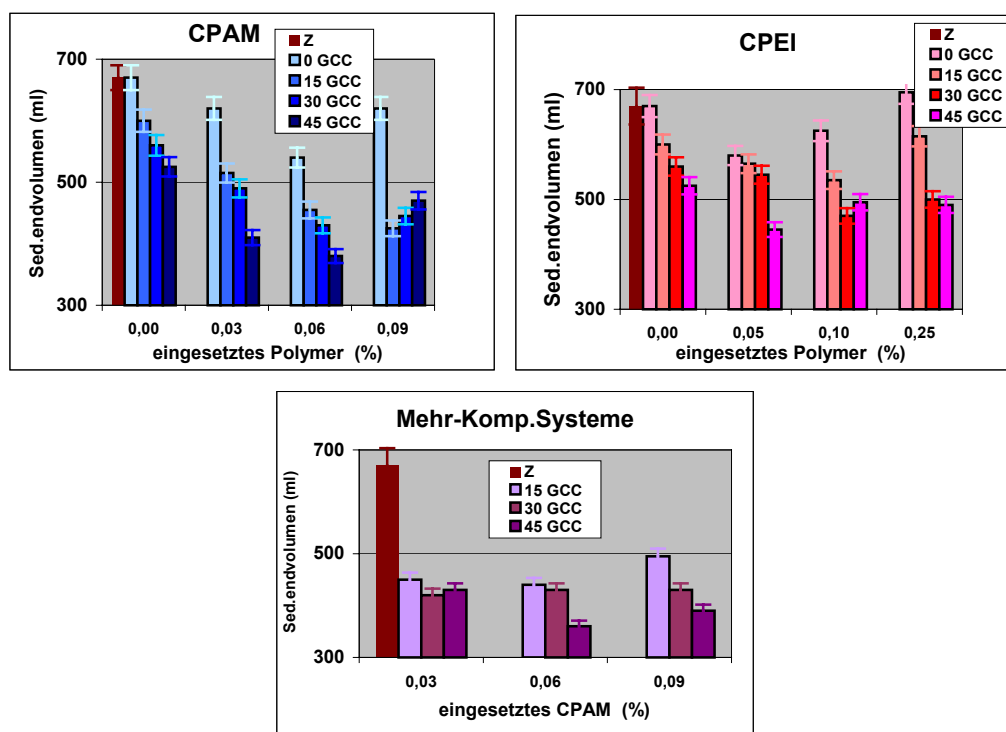


Abbildung 55: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf das Sedimentationsendvolumen bei Verwendung von CPAM, CPEI und bei Mehr-Komponenten Systemen

Wenn die Konzentration des eingesetzten Calciumcarbonats erhöht wird, vermindert sich das Sedimentationsvolumen im System mit CPAM. Die gleiche Tendenz kann bei Erhöhung der CPAM-Konzentration in der Suspension beobachtet werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Verdichtungsgrad der Suspension durch die effiziente Wechselwirkung zwischen dem Polymer CPAM einerseits und der Faser bzw. dem Füllstoff andererseits erhöht wird. Das Sedimentationsvolumen ist größer, wenn das Polymer den Fasern ohne Füllstoff zugegeben wird. Dies verdeutlicht, dass hier die Interaktion zwischen Additiv und Faser von geringer Intensität ist.

Die Abbildung 55 zeigt die Sedimentationsergebnisse für das System mit CPEI. Man erkennt, dass, wie bei Abwesenheit von Calciumcarbonat und bei beliebiger CPEI-Konzentration (bzw. höchste eingebrachte Gesamtladung), das Sedimentationsvolumen unter gleichen Bedingungen größer ist als bei Systemen mit CPAM. Dies macht deutlich, dass CPEI voluminösere Suspensionen ergibt, bei denen die Wechselwirkung zwischen Polymer, Faser und Füllstoff geringer ist im Vergleich zu CPAM (geringere Faserflockung bei CPEI).

Bei den Mehr-Komponenten-Systemen (siehe Abbildung 55) hat eine Erhöhung der Additivkonzentration (bzw. eingebrachte Gesamtladung) im Allgemeinen in der Suspension keine wesentliche Änderung des Sedimentationsvolumen zur Folge.

Die Messung der initialen Sedimentationsgeschwindigkeit (Abbildung 56) liefert ein ganz analoges Bild.

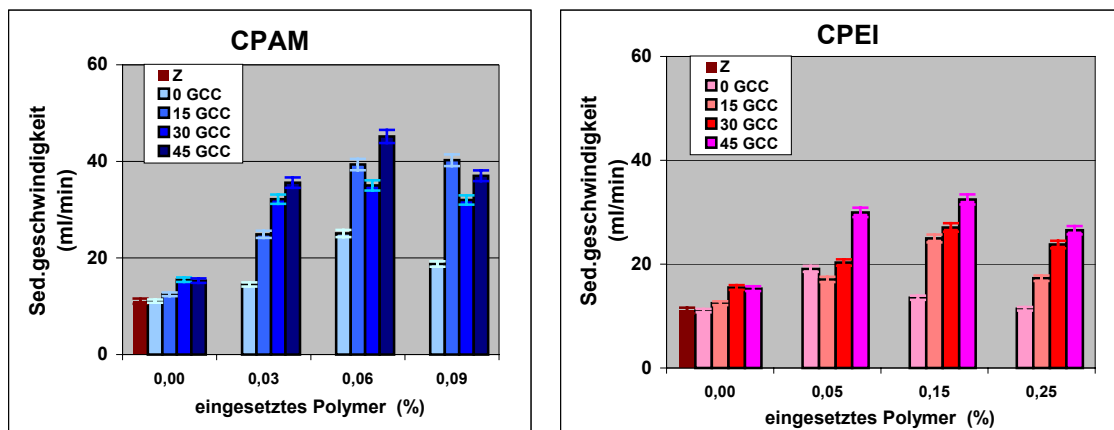


Abbildung 56: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die initiale Sedimentationsgeschwindigkeit bei Verwendung von CPAM, CPEI

4.3.2.2 Einfluss der Dosiermenge an Trockenfestigkeitsmittel

Die Messung des Effektes, den die Zugabe von CSTK auf die Sedimentation hat, ergab folgendes Bild (Abbildung 57).

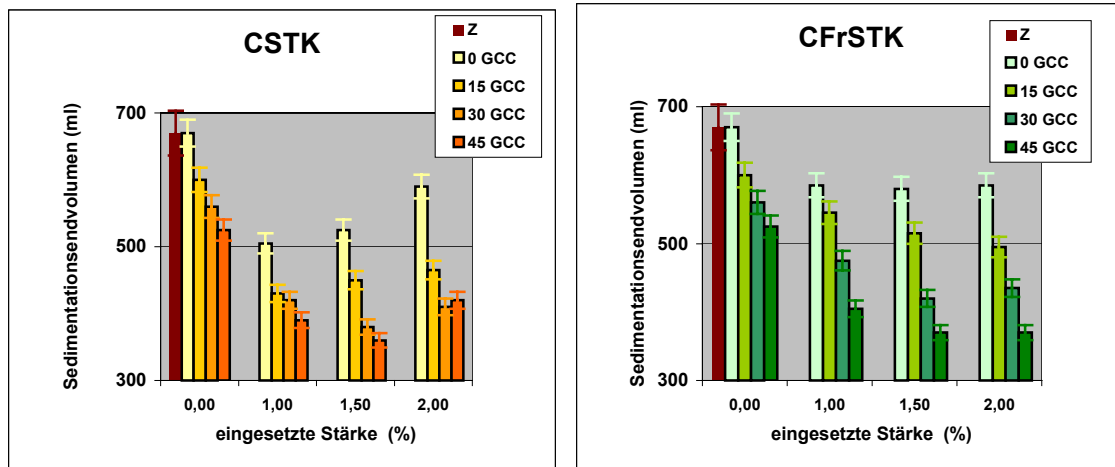


Abbildung 57: Einfluss der Dosiermenge an kationischer Stärke und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf das Sedimentationsvolumen in Papierstoffsuspension

Das Sedimentationsvolumen der CSTK enthaltenden Suspensionen verringert sich, wenn die eingesetzte Calciumcarbonatmenge erhöht wird. Eine Zugabe einer geringen Menge von Stärke verringert das Sedimentvolumen. Dagegen bewirkt eine höhere Konzentration der CSTK wieder ein tendenziell höheres Sedimentationsvolumen. Dieser Anstieg zeigt, dass bei Hochdosierung von Stärke entweder die flockende Wirkung wieder geringer wird (durch die dispergierende Wirkung der eingebrachten Ladung), oder dass zunächst dichtere Primärflocken und bei einem hohen Stärkeangebot daraus sehr lockere Sekundärflocken gebildet werden könnten.

Dies zeigt, dass die Flockung durch die Menge der CSKT beeinflusst wird, und dass die Flockung mit Erhöhung der Konzentration der CSTK in der Suspension verstärkt wird.

Für die CFrSTK (siehe Abbildung 57) ergibt sich ein ähnliches Verhalten: wenn das eingesetzte Calciumcarbonat erhöht wird, verringert sich das Sedimentationsvolumen.

Anders als bei CSTK jedoch, ergibt sich für eine höhere Konzentration von CFrSTK in der Suspension ein niedrigeres Sedimentationsvolumen. Dies deutet darauf hin, dass die mit diesem Stärketyp gebildeten Flocken sich in der Suspension leichter verdichten.

4.3.3 Bestimmung des Füllstoff-Flockungsverhaltens durch Trübungsmessungen

Eigenschaften und Verhalten der Flocken in den Papierstoffsuspensionen wurden auch mit Licht-Durchlässigkeitsmessungen charakterisiert, die ein Maß für die Clusterdichte bilden. Für diesen Versuch wurde, mittels einer kleinen Pumpe, ein Teil der für die Bestimmung des Flockenindex benutzen Suspensionen abgezogen und durch einen Filter mit 30 µm Poren-Durchmesser gefiltert. Nachdem die Probe frei von Faseraggregaten war, wurde der Transparenzwert in einer Messzelle bestimmt.

Ein Beispiel, das die Art der erhaltenen Diagramme sowie den Effekt zeigt, den die Zugabe jeder Komponente auf die Licht-Durchlässigkeit hat, findet man in der Abbildung 58.

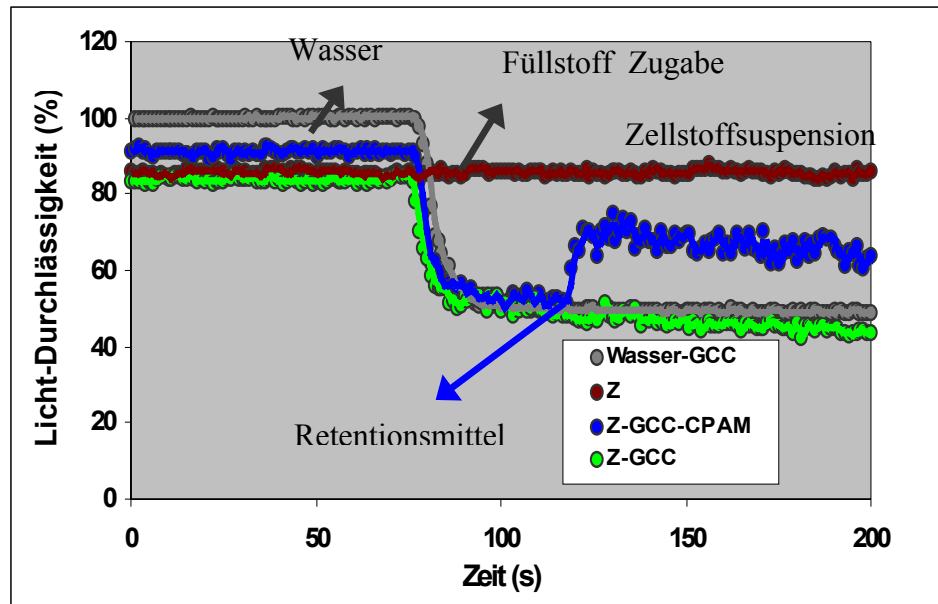


Abbildung 58: Charakterisierung der Füllstoffclusterbildung mit Licht-Durchlässigkeitsmessungen

Die obige Grafik zeigt, dass bei der Zugabe 30% Calciumcarbonat in Wasser (graue Kurve) die Transparenz drastisch abnimmt bis auf Werte um 50%. Bei Suspensionen, die nur Zellstoff enthalten, liegen die Transparenz-Werte zwischen 80 und 90% (rotbraune Kurve). Wenn zu den Zellstoffsuspensionen Füllstoff zugegeben wird, erhält man ein Verhalten, das die grüne Kurve repräsentiert: unmittelbar eine starke, anschließend eine schwache stetige Abnahme der Durchlässigkeit.

Das Phänomen der Clusterbildung durch ein Polymeradditiv kann an der blauen Kurve gesehen werden. Nach der Zugabe des Füllstoffs wird CPAM hinzugefügt. Man kann beobachten, wie sofort nach der Zugabe des Retentionsadditivs der Transparenzwert zunimmt. Hier zeigt sich der Zusammenhang mit der Clusterbildung, da bei der Bildung der Mikrofloken diese Fein- und Füllstoff in ihre Strukturen aufnehmen, der Feinstoff aus der wässrigen Phase verschwindet und dadurch die Gesamttransparenz in der Papierstoffsuspension zunimmt.

Diese Veränderung in den Transparenzwerten ist ein Maß für die Fähigkeit zur Clusterbildung, die jedes Retentionsadditiv hat.

Die Licht-Durchlässigkeit misst indirekt die Mikroflokkung in der Papierstoffsuspension. Gleiche Werte der Licht-Durchlässigkeit zeigen an, dass praktisch keine Mikrofloken in der Suspension gebildet werden. Eine starke Zunahme der Transparenz gibt andererseits an, dass die Bildung von Mikrofloken stärker ausgeprägt ist und dass die Transparenz zunimmt, weil die meisten Feinstoff- und Füllstoffpartikel in den Flokken eingeschlossen oder daran adsorbiert sind bzw. Cluster bilden. Der Licht-Durchlässigkeitswert ist ein für jedes System charakteristischer Wert und hängt von den Wechselwirkungen zwischen der Faser, den Additiven und den Füllstoffen in der Suspension ab.

Die Abbildung 59 zeigt grafisch, welche Werte für den Licht-Durchlässigkeits bei Papierstoffsuspensionen mit CPAM, CPEI und 15% eingesetztem Calciumcarbonat gemessen wurden.

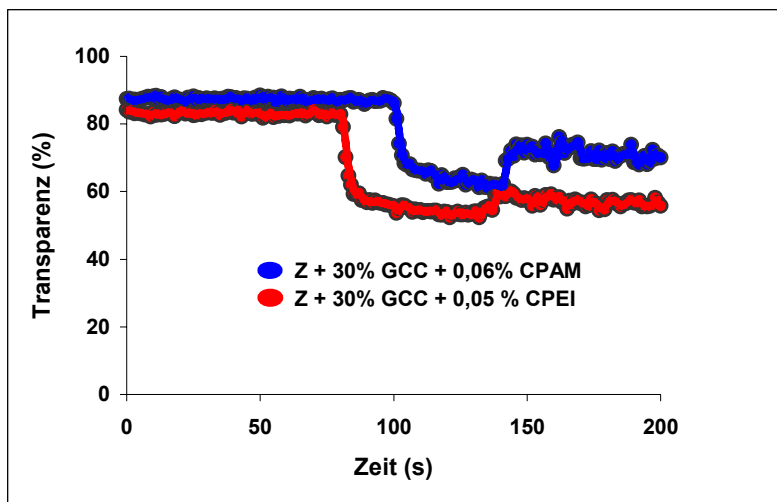


Abbildung 59: Änderung des Licht-Durchlässigkeits bei Zugabe von Füllstoff und polymeren Additiven (CPAM bzw. CPEI)

4.3.3.1 Licht-Durchlässigkeit bei Systemen mit CPAM bzw. CPEI

Wenn man für Papierstoffsuspensionen, die CPAM enthalten, die Konzentration des Polymers und die Menge des eingesetzten Calciumcarbonats variiert, finden sich die Werte für die Transparenz in Abbildung 60:

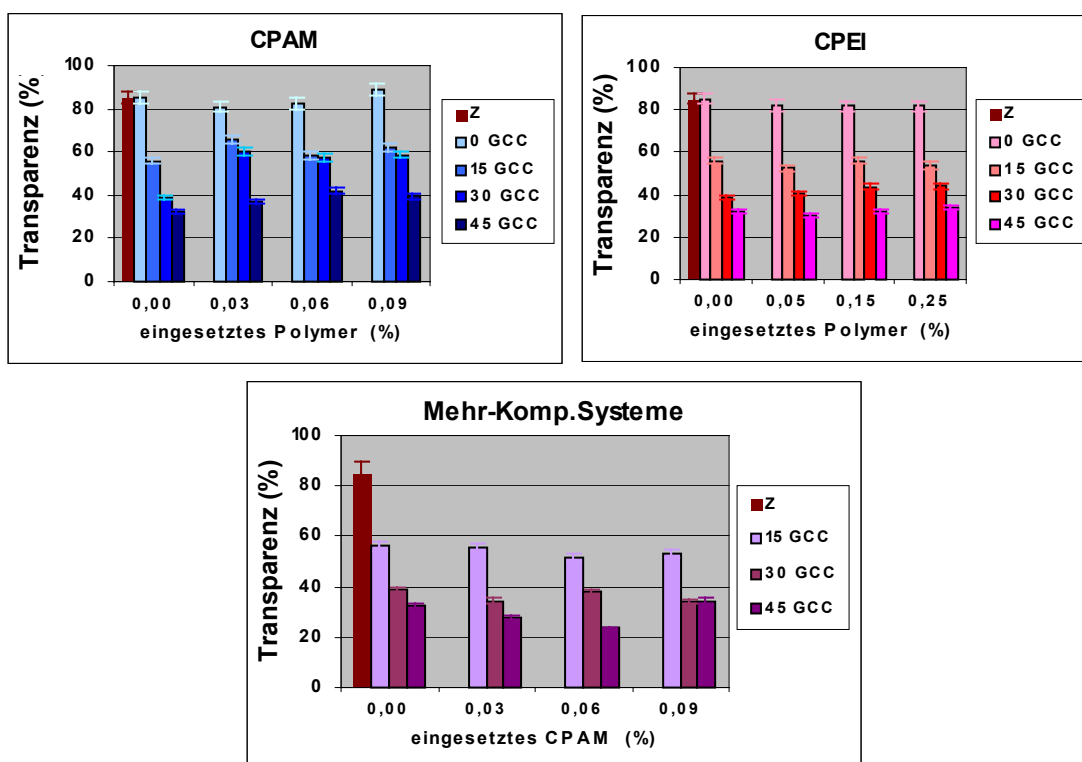


Abbildung 60: Licht-Durchlässigkeit beim Einsatz von CPAM, CPEI und Mehr-Komponenten Systeme

Die Grafik zeigt, dass die Transparenz einer Fasersuspension ohne Füllstoff durch CPAM-Zugabe nicht beeinflusst wird. Dies weist darauf hin, dass der vorhandene Feinstoff hier keinen starken optischen Effekt hat. Dagegen nimmt die Transparenz mit zunehmender Füllstoffzugabe ab.

Das würde anzeigen, dass bei CPAM die Bildung von Füllstoff enthaltenden Mikroflocken in Suspensionen mit niedrigem Füllstoffanteil minimal ist, während sie mit der Konzentration von Füllstoff zunimmt.

Vergleicht man die verschiedenen Beurteilungsmethoden, findet man, dass die in Suspension gemessenen höheren Transparenzwerte und der Flockenindex sowie die an den Blättern bestimmten mittleren Clustergrößen (MCG) korrelieren.

Für die Systeme mit CPEI finden sich die gemessenen Werte der Transparenz auch in der Abbildung 60. Hier wurde ebenfalls gefunden, dass in den Faser-Suspensionen ohne Füllstoff eine Zunahme in der Konzentration des CPEI keine Erhöhung der Transparenz bewirkt. Andererseits verursacht die Zugabe von Calciumcarbonat eine Abnahme der Transparenz.

Wenn man bei Mehr-Komponenten-Systemen die Konzentrationen des zugegebenen Additivs und die Füllstoffmenge in der Suspension variiert, werden Werte für die eingebrachte Gesamtladung vorgelegt, wie sie in der Abbildung 60 dargestellt sind.

Für dieses Retentionssystem führt die Erhöhung der Füllstoffmenge in der Suspension zu einer sehr schwachen Abnahme der Transparenz. Der Grund liegt in den Interaktionen zwischen den Additiven, aus denen das System zusammengesetzt ist und dem Füllstoffüberschuss in der Suspension.

Im Vergleich mit allen untersuchten Systemen jedoch haben die Mehr-Komponenten-Systeme die niedrigste Transparenz-Werte, was bedeutet, dass dies die Systeme mit der stärksten Mikroflockenbildung sind. Diese Tatsache unterstützt die Ergebnisse aus der Untersuchung der Füllstoffclustergröße MCG in den hergestellten Papierblättern, die im Kapitel 4.1.1.1 beschrieben werden. Dieses System besitzt die höchsten Werte der MCG, da die Bildung großer Flocken dazu führt, dass auch viele Mikroflocken gebildet werden.

4.3.3.2 Licht-Durchlässigkeitsindex bei Verwendung von CSTK und CFrSTK

Die Wirkung einer Zugabe von kationischen Stärken zur Suspension wird in der folgenden Grafik (Abbildung 61) abgebildet:

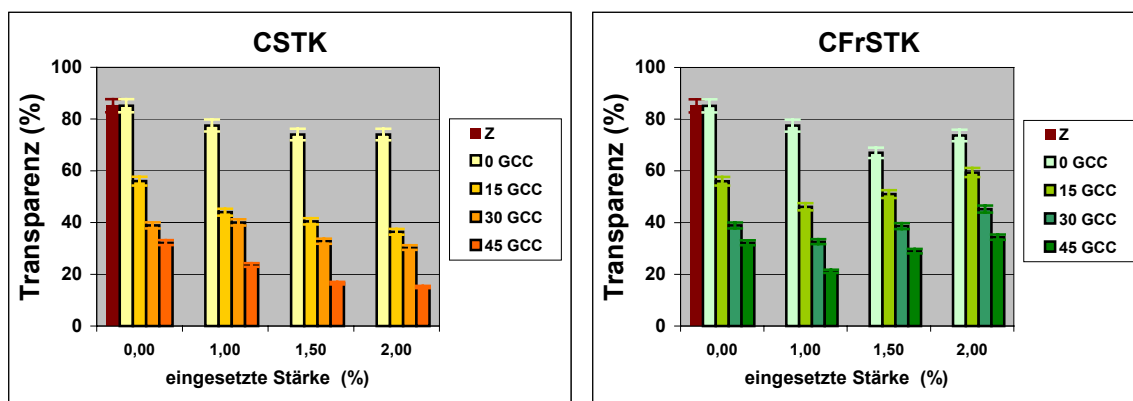


Abbildung 61: Licht-Durchlässigkeit bei Einsatz von CSTK

Im Gegensatz zu den Retentionsmitteln wirkt kationische Stärke ab einer bestimmten Konzentration nicht mehr signifikant erniedrigend auf die Transparenz der Füllstoff enthaltenden Suspensionen.

Für die CFrSTK enthaltenden Suspensionen zeigen die gefundenen Werte der Transparenz, dass eine Erhöhung der eingesetzten Calciumcarbonatmenge eine wesentliche Veränderung der Lichtdurchlässigkeit bewirkt. Bei CFrSTK ergab sich aber eine experimentelle Einschränkung, die dazu führte, dass die Analyse der Ergebnisse nicht aussagekräftig ist. Da die CFrSTK überwiegend unlöslich ist, enthielten die Suspensionen auch feste CFrSTK-Partikel, die zur Lichtstreuung beitragen. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse für den Lichtdurchlässigkeitsindex zwar gezeigt, jedoch nicht diskutiert.

4.4 Betrachtung der grundsätzlichen Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von Füllstoffclustern

Nachdem bisher die Wirkung der Füllstoffe und Additive auf die verschiedenen optischen und mechanischen Eigenschaften der Papierblätter besprochen worden ist, sollten weitergehende Untersuchungen darüber Aufschluss geben, wie sich die Füllstoffcluster in den Papierblättern verteilen und ob ein bestimmtes Retentionsadditiv zu einer charakteristischen Verteilung führt.

Zu diesem Zweck wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, die Menge und Größe der Flocken (besser: „Cluster“, da sie aus Additiv, Fasern und Füllstoff zusammengesetzt sind) im Blatt zu quantifizieren.

Die verwendete Methode wird im Kapitel 6.2.9.1 beschrieben. Dieser Test erlaubt, die Anzahl und den durchschnittlichen Durchmesser der Füllstoffcluster im Papierblatt zu bestimmen. Die Ergebnisse wurden für jedes Retentionssystem in Grafiken umgesetzt, ein Beispiel findet sich in der Abbildung 62.

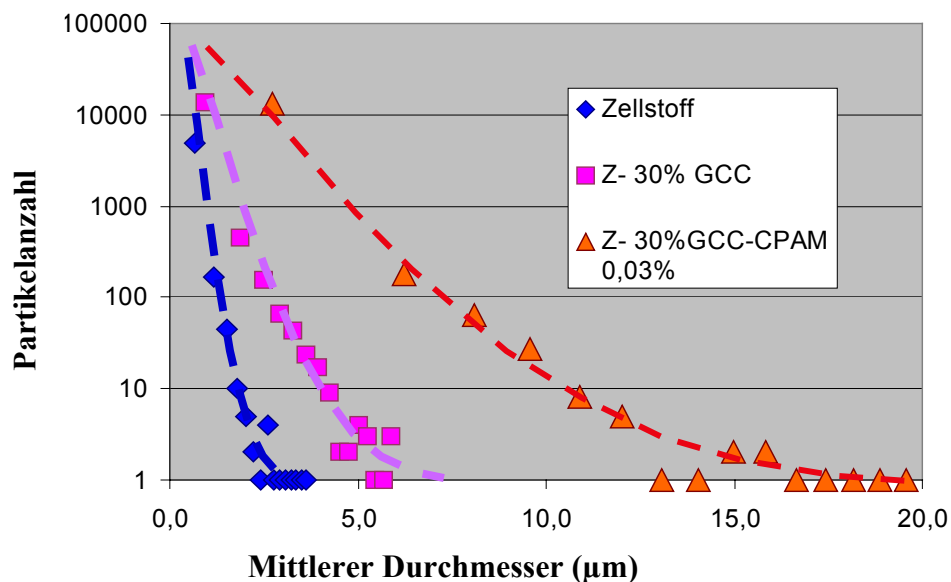


Abbildung 62 Anzahl der Cluster und deren mittlerer Durchmesser für drei verschiedene Systeme

Analog ergibt sich für jedes analysierte Blatt und für jedes analysierte Retentionssystem eine charakteristische Kurve.

Um einen charakteristischen Vergleichswert zu erhalten, der es ermöglicht, den Einfluss des Additivs auf die Flockenbildung und –verteilung zu vergleichen, wurde die Halbwertsbreite der logarithmischen Kurve gewählt (der Größenwert, der von der Zahl von Teilchen erreicht wird, die der Wurzel der gemessenen Maximalteilchenzahl entspricht). Dieser Wert wird „Mittlere Clustergröße“ genannt und auf ihm basieren die folgenden Diskussionen.

4.4.1 Mittlere Clustergrößen (MCG) bei Einsatz verschiedener Retentionssysteme

Um den Einfluss, den die Konzentration des Additivs und des Füllstoffs auf die MCG hat, zu bestimmen und um einen charakteristischen Wert für die Flockengröße und –verteilung jeden Blattes zu erhalten, wurden die zugegebenen Mengen des Calciumcarbonats und des Polymers variiert.

Die Versuche wurden so geplant, dass die gleichen Mengen und Konzentrationen, die bei der Analyse der Entwässerung und Sedimentation verwendet wurden, auch bei der Untersuchung der Flockenbildung im Blatt und in der Suspension Anwendung fanden.

Die Zusammensetzung der Systeme ergibt sich aus den Daten der Tabelle 5 und Tabelle 6. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

4.4.1.1 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die Clustergröße

4.4.1.1.1 Clustergröße im Blatt bei Verwendung von CPAM bzw. CPEI

Die Abbildung 63 zeigt die Variation der MCG in Abhängigkeit von der Calciumcarbonatmenge und der CPAM-Konzentration.

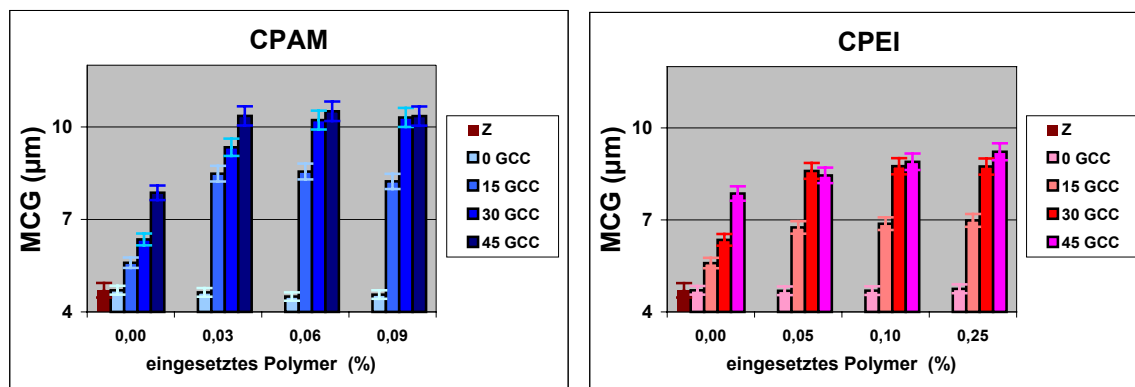


Abbildung 63 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und eingesetzter Calciumcarbonatmenge auf die MCG im System mit CPAM und CPEI

Die Erhöhung der eingesetzten Calciumcarbonatmenge bewirkt eine Zunahme in der mittleren Clustergröße, was bedeutet, dass die Flockenbildung bei Verwendung von CPAM mit der Erhöhung der Füllstoffmenge in der Suspension verstärkt wird. Außerdem zeigt

sich, dass auch bei Erhöhung der Polymerkonzentration die mittlere Clustergröße im Blatt zunimmt.

Im Fall CPEI bewirkt eine Mengenerhöhung des eingesetzten Calciumcarbonats im Durchschnitt ebenfalls größere Füllstoffcluster. Zu betonen ist die Tatsache, dass die in den Blättern gefundenen Cluster durchschnittlich größer sind, wenn die Blätter CPAM statt CPEI enthalten. Damit ist bewiesen, dass die beiden Retentionssysteme – unabhängig von dem Füllstoffgehalt, den sie retenieren – mittels verschiedenen Flockungsmechanismen wirken und daher auf unterschiedliche Weise die Papiereigenschaften beeinflussen.

4.4.1.1.2 Clustergröße im Blatt bei Verwendung von Stärken CSTK und CFrSTK

Die der Masse hinzugefügten Stärken bewirken eine charakteristische mittlere Clustergröße, die von der Menge des eingesetzten Calciumcarbonats und nach der Stärkekonzentration in der Suspension (siehe Abbildung 64) abhängt.

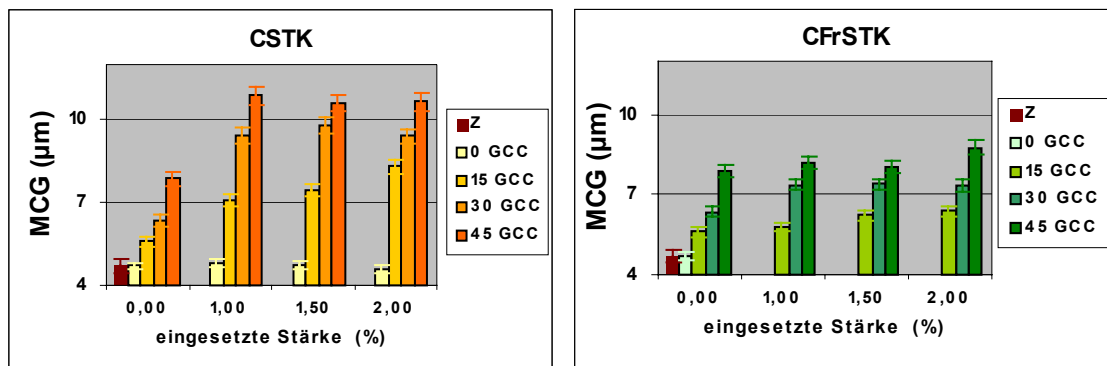


Abbildung 64 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und eingesetzter Calciumcarbonatmenge auf den MCG bei CSTK und CFrSTK

Eine Erhöhung der Füllstoffkonzentration in der Suspension führt zu einer Zunahme in der mittleren Flockengröße in den Blättern. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt bei den mittels CSTK hergestellten Blättern, verglichen mit den Blättern, die mit Hilfe von CFrSTK hergestellt wurden.

Die Stärke wirkt also wie ein Flockungsmittel, indem sie die Flockenbildung in der Suspension verstärkt, obwohl – wie oben gezeigt wurde – bei diesen Systemen der Füllstoffgehalt der Blätter niedrig ist.

4.4.1.1.3 Clustergröße im Blatt bei Verwendung von Mehrkomponentensystemen

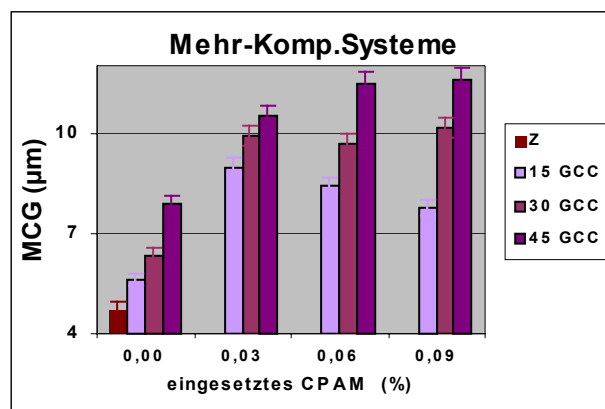


Abbildung 65: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und eingesetzter Calciumcarbonatmenge auf die Clustergröße bei Mehr-Komponenten-Systemen

Für die Mehr-Komponenten-Systeme ist die durchschnittliche Größe der Flocken größer als bei den Retentionssystemen mit nur einer Retentionsmittel-Komponente. Die Tatsache, dass große MCG-Werte gefunden wurden, zeigt dass der Beitrag eines jeden Additivs, aus dem das System besteht, direkt die Flockenbildung beeinflusst. Es wurde beobachtet, dass für Systeme, in denen die CPAM-Konzentration hoch und diejenige von CSTK und CPEI mittelgroß ist, der durchschnittliche Wert für die Flocken sein Maximum erreicht. Außerdem führt wie bei allen Additiven eine Erhöhung der Calciumcarbonatmenge in der Suspension zu einer Erhöhung der MCG.

4.4.2 Füllstoffverteilung und spezifische Clusterfläche

Einen weiteren Wert zur Charakterisierung der Füllstoffverteilung, erhält man, indem man mit einem Bildanalysator die Zahl der weißen Partikel bestimmt, die in einem betrachteten Bildausschnitt liegen. Man kann auch die Fläche messen, die auf dem Bildausschnitt von den Partikeln (bzw. Flocken und Füllstoffaggregaten) bedeckt wird. Die so gemessene Fläche heißt Weißfläche, da sie mit Hilfe der Bildanalyse über den Kontrast zwischen den hellen („weißen“) und dunklen („schwarzen“) Flächen ermittelt wird.

Mit diesen beiden für jedes Blatt gemessenen Werten wurde ein Schaubild erstellt. Auf der x-Achse wurde die Anzahl der Partikel, auf der y-Achse die zugehörige gemessene Weißfläche aufgetragen (siehe Abbildung 66).

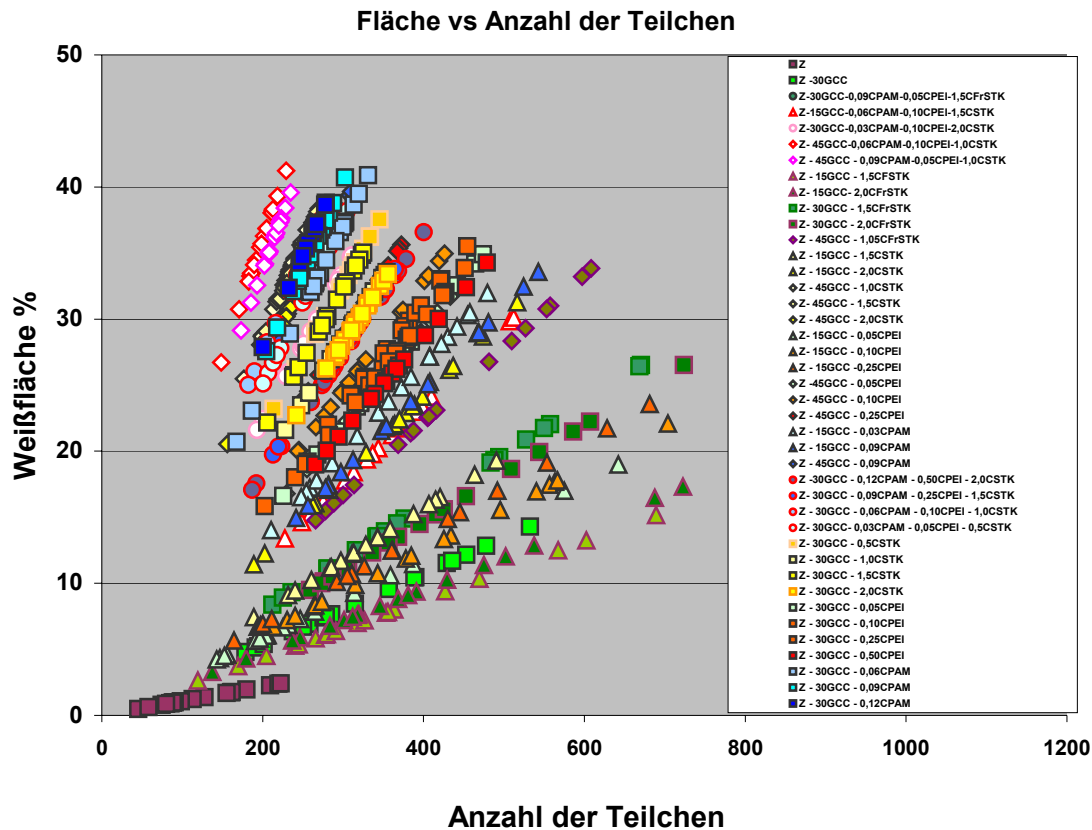


Abbildung 66 Anzahl der Teilchen und die durch sie belegte Weißfläche für verschiedene Blätter
(Punkte mit gleichen Symbolen entsprechen jeweils Einzelmessungen an einem Blatt)

Die Grafik zeigt auch für ein und dasselbe Blatt unterschiedliche Mess-Werte. Die Werte hängen vom Ort des Bildausschnitts auf dem Blatt ab. Man erwartet, dass bei einer völlig gleichmäßigen Verteilung die Zahl der in jedem Bildausschnitt gefundenen Teilchen sowie die von ihnen eingenommene Fläche gleich sind, so dass die gemessenen Werte unabhängig vom Ort der Messung wären. Wenn dieser hypothetische Fall eintreffen würde, müssten die gemessenen Werte für dasselbe Blatt gleich sein und in einem Punkt in der Grafik zusammenfallen.

Daraus kann abgeleitet werden, dass die Spreizung in den Werten für jedes Blatt ein Maß für die Verteilungsgleichmäßigkeit der Flocken und der Füllstoffaggregate auf der Blattoberfläche darstellt.

Die Steigung der Geraden gibt jeweils die Fläche pro Clusterzahl an, was einer spezifischen Clustergröße (gemessen als Größe der Querschnittsfläche) entspricht.

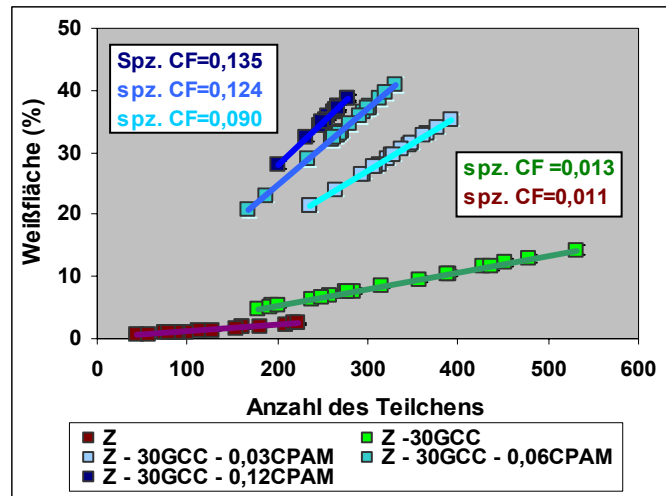


Abbildung 67: Bestimmung der spezifischen Clusterfläche für drei Prüf-Blätter, Zellstoff und Zellstoff-30% Calciumcarbonat.

4.4.2.1 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die spezifische Clusterfläche bei Verwendung von CPAM bzw. CPEI

Für Blätter, die mit dem Retentionssystem CPAM hergestellt worden waren, wurden die spezifischen Clusterflächen ermittelt (siehe Abbildung 68). Untersucht wurde der Einfluss der Additivkonzentration und der Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge.

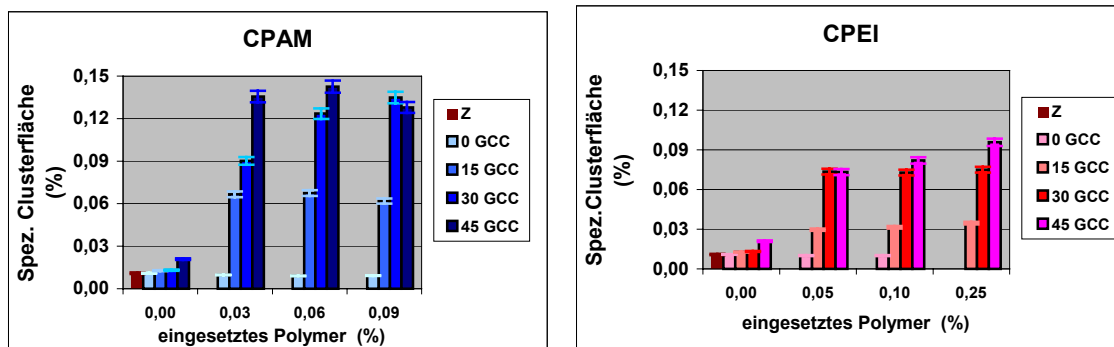


Abbildung 68: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die spezifische Clusterfläche bei Verwendung von CPAM und CPEI

Eine Erhöhung der Konzentration des Calciumcarbonats bewirkt eine Zunahme der spezifischen Clusterfläche bei beiden Systemen CPAM und CPEI, aber die gefundenen Werte sind für das System mit CPAM höher als CPEI. Das CPAM führt zu einer stärkeren Clusterbildung, die auch von der Konzentration des eingesetzten Calciumcarbonats abhängt. Das CPEI bewirkt kleinere Aggregate von Füllstoff.

Diese Ergebnisse korrelieren mit den gefundenen Werten der mittlere Clustergröße (siehe MCG in den 4.4.1.1.1)

4.4.2.2 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf die spezifische Clusterfläche bei Verwendung von Stärken (CSTK und CFrSTK)

Die spezifische Clusterfläche der Blätter, die CSTK bzw. CFrSTK enthalten, finden sich in der folgenden Abbildung 69

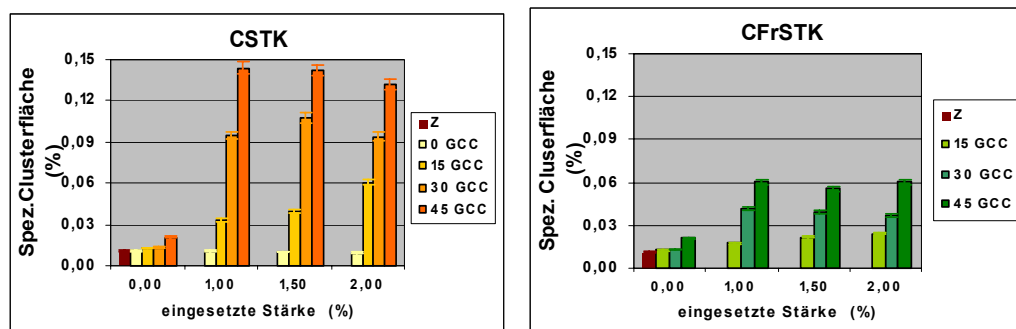


Abbildung 69: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzte Calciumcarbonatmenge auf die spezifische Clusterfläche bei CSTK und CFrSTK

Eine Zunahme in der Konzentration der kationischen Stärke in der Suspension führt tendenziell zu einer größeren spezifischen Clusterfläche. Außerdem erhöht sich für beide Stärketypen die spezifische Clusterfläche mit der Konzentration an Calciumcarbonat. Das gleiche Verhalten zeigt sich, wenn man die Mittlere Clustergröße (siehe Abschnitt 4.4.1.1.2) bestimmt. Im Vergleich erzeugt die Stärke CSTK größere Cluster als CFrSTK.

4.4.3 Cluster-Verteilungswert

Für jedes Blatt ergibt sich eine charakteristische Werteverteilung, die von der Form und der Größe der Füllstoffaggregate im Blatt abhängt. Jedes Retentionssystem oder Trockenfestigkeitsmittel hinterlässt seine Spuren in der Art der Füllstoffverteilung, denen man folgen und die man beziffern kann. Die Abbildung 70 zeigt beispielhaft die Verteilung, die man für verschiedene CPAM-Konzentrationen, Zellstoff und Zellstoff-30% Füllstoff erhält.

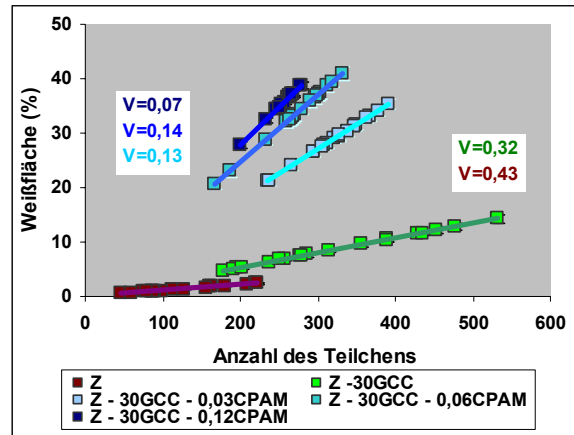


Abbildung 70: Zur Bestimmung der Verteilungswerte von Weißflächen in Blättern nach „Burn-out“-Behandlung

Um einen Wert zu erhalten, der den Grad der Füllstoffverteilung für jedes System widerspiegelt und der sich methodisch an die Bestimmung des Flockenindex aus den Arbeiten von Wagberg et al. [45,63,65] anlehnt, wurde folgender Verteilungswert definiert:

$$\text{Verteilungswert} = \sqrt{s/x}$$

s = ist die Standardabweichung der Partikelanzahl

x = ist der Mittelwert der Partikelanzahl

Formel 4 Verteilungswert

Der Verteilungswert ist eine Maßzahl für die Füllstoffverteilung, der physikalisch anzeigt, wie stark die in jeder Bildaufnahme untersuchten Partikel in Zahl und eingenommener Gesamtfläche untereinander abweichen. Die Zunahme des Verteilungswertes muss als Erhöhung in der Heterogenität der Verteilung von Flocken und Füllstoffaggregaten im Blatt verstanden werden. Der Verteilungswert ist ein charakteristischer Wert für jedes System und hängt von der Wechselwirkung zwischen den Fasern, den Additiven und den Füllstoffen in der Suspension ab.

4.4.3.1 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf den Verteilungswert bei Verwendung von CPAM, CPEI und Mehr-Komponenten Systemen

Für Blätter, die mit dem Retentionssystem CPAM hergestellt wurden, wurden die Verteilungswerte ermittelt (siehe Abbildung 71). Untersucht wurde der Einfluss der Additivkonzentration und der Einfluss der eingesetzten Calciumcarbonatmenge. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 zusammengestellt:

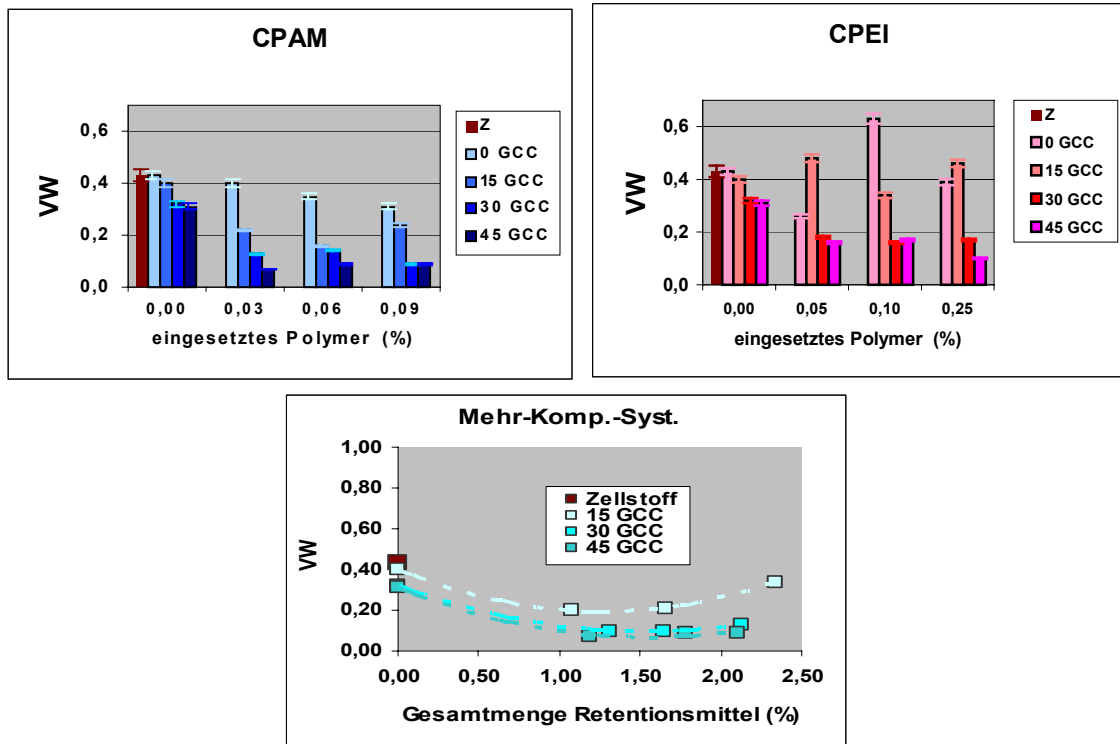


Abbildung 71: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf den Verteilungswert bei Verwendung von CPAM, CPEI und bei Mehr-Komponenten-Systemen

Eine Erhöhung der Füllstoffmenge in der Suspension bewirkt eine Abnahme des Verteilungswertes für das System CPAM. Je mehr Füllstoff in der Faser eingelagert ist, desto größer ist die Möglichkeit, dass sich Aggregate bilden und die Clusterbildung führt dann zu größeren Aggregaten.

Wenn die Flocken größer sind und gleichzeitig die Zahl der Flocken pro Fläche abnimmt, ergeben sich niedrige Verteilungswerte. Dies ist der Fall bei den mit CPAM, hohen Additivkonzentrationen und Calciumcarbonatüberschuss in der Suspension hergestellten Blättern. Man kann hier von einer homogenen, aus vergrößerten Flocken zusammengesetzten, Verteilung sprechen. Physikalisch bedeutet das, dass beim Flockenwachstum die kleineren Flocken bevorzugt sind, so dass die Größenverteilung immer enger wird.

Bei den CPEI enthaltenden Suspensionen führt eine Erhöhung der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auch zu einer Abnahme des Verteilungswertes, wobei die ermittelten Werte deutlich größer sind als bei einem CPAM enthaltenden System.

Dies deutet darauf hin, dass bei den mittels CPEI hergestellten Blättern die Füllstoffcluster-Größenverteilung breiter ist. Wenn man das im Abschnitt 4.4.1.1 über die mittlere Größe der Flocken Gesagte, im Abschnitt 4.4.2.1 über die spezifische Clusterfläche und das hier bezüglich des Verteilungswertes Gefundene in Betracht zieht, kann man folgern, dass sich in den aus CPEI hergestellten Blättern kleinere Füllstoffcluster bilden, die sich relativ gleichmäßig im Blatt verteilen.

Bei Mehr-Komponenten-Systemen bewirkt eine Erhöhung der eingesetzten Calciumcarbonatmenge einen Rückgang im Verteilungswert. Dies bedeutet, dass der Verteilungswert des Füllstoffs größer wird, wenn in der Suspension nur eine kleine Menge Füllstoff vorhanden ist. Dieses Phänomen tritt, wie in Abschnitt 4.4.3.2. beschrieben, bei im Mittel kleineren Flocken auf. Bei Calciumcarbonatkonzentrationen von 15% wird der Verteilungswert drastisch von einer Änderung in der Konzentration jedes Additivs beeinflusst.

4.4.3.2 Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf den Verteilungswert bei Verwendung von CSTK und CFrSTK

Ein wichtiger Punkt für die Klärung der Frage, welchen Einfluss die kationischen Stärken auf die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers haben, ist die Bestimmung der Füllstoffverteilung in den Blättern, die CSTK oder CFrSTK enthalten. Diese Verteilung kann mit dem Verteilungswert charakterisiert werden. Die ermittelten Werte für die Blätter, die CSTK bzw. CFrSTK enthalten, finden sich in der folgenden Abbildung 72

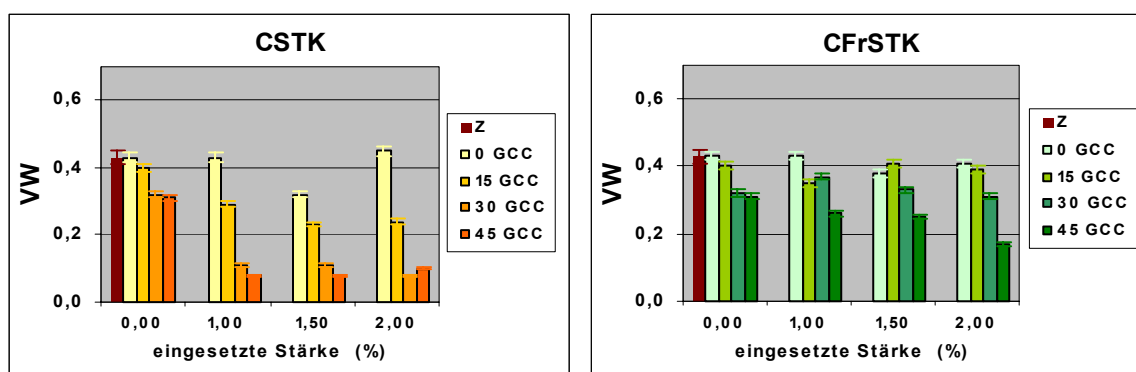


Abbildung 72: Einfluss der Dosiermenge an Polymer und der eingesetzten Calciumcarbonatmenge auf den Verteilungswert bei Verwendung von CSTK und CFrSTK

Im Allgemeinen zeigt sich, dass eine Zunahme in der Konzentration der kationischen Stärke in der Suspension tendenziell zu einer engeren Größen-Verteilung führt. Dies deutet darauf hin, dass die Füllstoffverteilung homogener wird und von einer Größenzunahme (wie in Abschnitt 4.4.1.1.2 zu sehen) der Flocken begleitet wird. Das gleiche Verhalten zeigt sich, wenn die eingesetzte Calciumcarbonatmenge in der Suspension heraufgesetzt wird. Der Rückgang des Verteilungswertes für die Blätter, die mit CSTK hergestellt wurden, ist ausgeprägter als für die mit CFrSTK hergestellten. Die Füllstoffverteilung für die Systeme, die CFrSTK enthalten, ist allgemein enger.

4.5 Einfluss von chemischen und elektrochemischen Phänomenen auf die Flockung

4.5.1 Einfluss der Ladungsdichte auf die Flockung

Zur Beurteilung des Flockungsmechanismus ist auch zu beachten, wie die Ladungsdichte der Polymerketten den Flockentyp beeinflusst, der in einer Papiersuspension gebildet wird.

Dazu wurde das Retentionssystem CPAM untersucht, welches in der Papierindustrie weite Verbreitung findet. Das Molekulargewicht wurde konstant gehalten, während die Ladungsdichte variiert wurde. Die Eigenschaften der verwendeten Polymeren können der Tabelle 19 entnommen werden.

Die Ergebnisse für die Anzahl der gebildeten Flocken und für ihre Verteilung in der Suspension zeigt das folgende Diagramm (Abbildung 73):

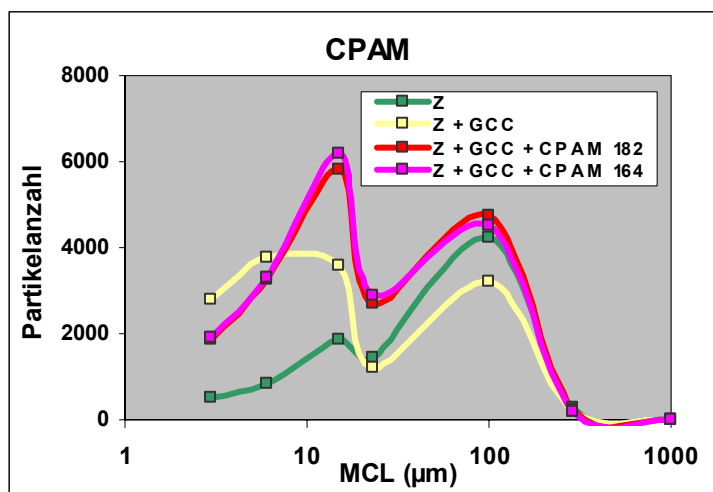


Abbildung 73: Anzahl der gebildeten Füllstoff-Flocken für CPAM-Systeme mit unterschiedlicher Ladungsdichte

Es kann in beiden Fällen ein Wachstum der Füllstoffcluster beobachtet werden (charakterisiert durch die Partikelanzahl einer Größe 5-20µm), wenn zwei CPAM-Typen verwendet werden, die das selbe MG (5-7 mill mol/g) jedoch unterschiedliche Ladungsdichten haben (CPAM182 mit +1,1 mol/kg und CPAM164 mit +1,94 mol/kg). Die Zunahme der Ladungsdichte des CPAM bewirkt eine geringe Zunahme der Füllstoff-Cluster in der Papiersuspension. Die Größenverteilung der Flocken unterscheidet sich nur geringfügig, wenn die Ladungsdichte erhöht wird

Dies korreliert auch mit den MCG-Werten der Cluster, die sich im Papierblatt finden. Die entsprechenden Werte für die optischen (Opazität) und mechanischen Eigenschaften (wie die Reißlänge) der aus diesen Suspensionen gebildeten Blättern, zeigen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den zwei Blatttypen. Die Daten finden sich in der folgenden Tabelle 10:

Tabelle 10 Mechanische und optische Eigenschaften für Blätter mit CPAM-182 bzw. CPAM164

CPAM	Mol.Gewicht (mol/g)	Ladung (mol/kg)	MCG (µm)	F.index	Opazität (%)	Reißlänge (Km)	Zeta-Potenzial (mV)	Füllstoff-gehalt (%)
CPAM 182	5-7	+1,10	9,64	0,31	91,1	5,54	-7,1	22,6
CPAM 164	5-7	+1,94	9,33	0,38	90,9	5,63	3,2	22,7

Diese Blätter wurden so hergestellt, dass der Calciumcarbonatgehalt der gebildeten Blätter in beiden Fällen gleich war. Dies wurde durch Anpassen der Dosiermenge an CaCO_3 erreicht.

Wenn man berücksichtigt, dass die Konzentration des zugesetzten CPAM die vom Hersteller für eine optimale Füllstoffretention empfohlene ist, und wenn man die erhaltenen Daten zur Größe und Anzahl der Flocken analysiert, könnte man in diesem Fall postulieren, dass die beiden CPAM-Typen unter den gegebenen Bedingungen, zu einem Mechanismus der Bildung von Füllstoffflocken neigen, bei dem die Ladungsdichte das Flockenbildungsniveau nicht signifikant beeinflusst.

Ein Flockenbildungsmechanismus, der diesen Bedingungen entspricht, wurde in der Literatur von Gregory (1973) und Goossens et al (1976) beschrieben [30,39]. In den vorherigen Diagrammen (Abbildung 16) wird ein solches Patchwork-Flockenbildungsmodell nach Gregory und Goossens gezeigt.

Das Modell erlaubt es, die Anzahl der gebildeten Flocken mit dem Zeta-Potenzial der Doppelschicht zu korrelieren. Es zeigt sich, dass Polymere mit einer genügend hohen Ladungsdichte dazu neigen, sich wegen ihrer hohen elektrostatischen Anziehung mit den gegengeladenen Partikeln zu verbinden, so dass sie eine eng anliegende Formation auf der Papieroberfläche bilden. Das Flockenbildungsniveau nimmt zu, bis ein Sättigungsgrad erreicht wird. Auf der Oberfläche bilden sich Zonen positiver Ladung, so dass die Partikel von einem Mosaik positiv geladener "Patches" bedeckt sind, während sich dazwischen polymer-freie Zonen bilden, die negativ geladen sind.

Wenn die Konzentration oder die Ladungsdichte des Polymers zunimmt, ergibt sich das umgekehrte Phänomen und man erhält eine Dispersion der gebildeten Flocken. Eine schematische Repräsentation des Zeta-Potenzials in Abhängigkeit von der Polymermenge ist in der folgenden Grafik (Abbildung 74) abgebildet.

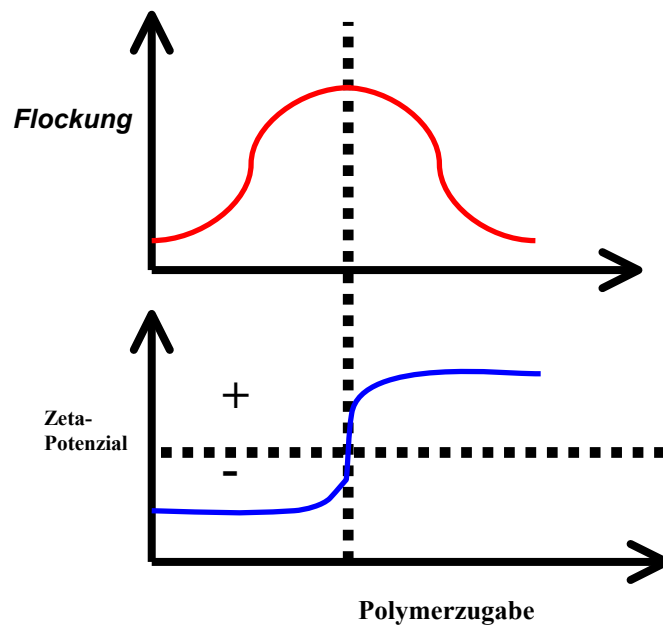


Abbildung 74: Schematische Repräsentation von Zeta-Potenzial und Flockungstendenz in Abhängigkeit von der Polymermenge für das Patchwork-Modell [25].

Dieses Flockenbildungsmodell könnte erklären, was in der Suspensionen mit verschiedenen Typen von CPAM passiert, welche zwar das selbe Molekulargewicht, jedoch unterschiedliche Ladungsdichten aufweisen. Das Modell wird von den gefundenen Zeta-Potenzialwerten gestützt und außerdem von der Tatsache, dass kleinere MCG in den Blättern gemessen wurden, die mit Hilfe von CPAM hoher Ladungsdichte erzeugt wurden. Allerdings sind die Unterschiede nicht sehr groß, sodass das Modell nicht eindeutig zu beweisen ist.

4.5.2 Einfluss des Molekulargewichts in der Flockung

Das Molekulargewicht ist ein Indiz für die Länge der Polymerketten. Seine Variation hat einen Einfluss auf den Flockenbildungsmechanismus der Papierstoffsuspension. Um zu untersuchen, wie die Variation im Molekulargewicht den Flockenbildungstyp beeinflusst, wurden zwei kommerzielle Retentionssysteme mit CPAM benutzt, die die gleiche Ladungsdichte, aber unterschiedliche Molekulargewichte hatten. Die charakteristischen Eigenschaften der benutzten Polymere können der Tabelle 19 entnommen werden.

Die Ergebnisse für die Anzahl der gebildeten Füllstoffflocken und deren Verteilung in der Suspension zeigt die folgende Abbildung 75:

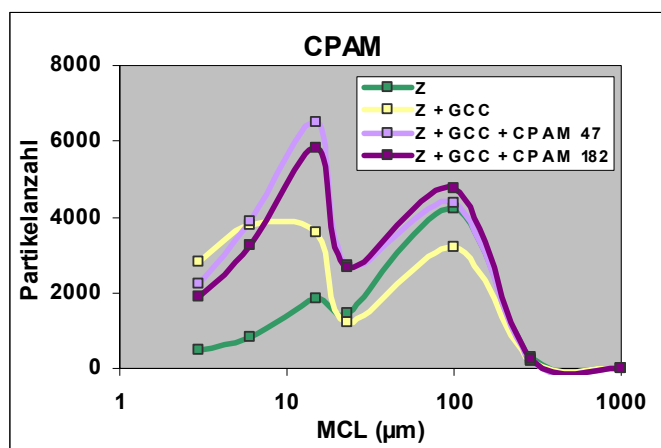


Abbildung 75: Anzahl der in Suspension gebildeten Füllstoffflocken für CPAM-Systeme mit unterschiedlichem Molekulargewicht

Es zeigt sich, dass bei Verwendung von CPAM-182, welches ein größeres Molekulargewicht hat (5-7 mill. mol/g) als CPAM-47 (3,7 mill. mol/g), die Anzahl der gebildeten Cluster leicht abnimmt. Dagegen ändert sich die Art der Größenverteilung der Flocken in der Suspension kaum. Die Art der Größenverteilung in der Suspension korreliert mit den gemessenen Ergebnissen der MCG für die Flocken, die sich auf dem fertigen Blatt befinden: es gibt keine signifikanten Unterschiede der mittleren Größe. Diese Werte, zusammen mit denjenigen für die optischen und mechanischen Eigenschaften, des Füllstoffgehaltes und dem Wert des Zeta-Potenzials, sind in der folgenden Tabelle 11 wiedergegeben:

Tabelle 11: Mechanische und optische Eigenschaften für Blätter mit CPAM-47 bzw. CPAM-182

CPAM	Mol.Gewicht (mol/g)	Ladung (mol/kg)	MCG (μm)	F.index	Opazität (%)	Reißlänge (Km)	Zeta-Potenzial (mV)	Füllstoffgehalt (%)
CPAM 47	3,7	+1,10	9,67	0,30	90,3	6,35	-13,5	20,5
CPAM 182	5-7	+1,10	9,64	0,31	91,1	5,54	-7,1	22,6

Die Anzahl der gebildeten Flocken korreliert direkt mit dem Füllstoffgehalt: Im vorliegenden Fall wurde für das höhermolekulare CPAM 182 eine 2% -ige Erhöhung des Füllstoffgehaltes gemessen, was höhere Opazitätswerte und abnehmende Werte für die Reißlänge (in der Größenordnung von 1 km) bewirkt.

Der gemessene Zeta-Potenzial-Wert ist bei CPAM-182 größer, weil dessen Polymerketten länger sind und damit die Neigung zur Bildung von Tails und Loops zunimmt. Berücksichtigt man, dass die Konzentration des hinzugefügten CPAM konstant ist und analysiert man die erhaltenen Daten der Größe, des Zeta-Potenzials und der Anzahl der gebildeten Flocken, kann man postulieren, dass für diese beiden CPAM Typen, unter den gegebenen Bedingungen das Molekulargewicht die Flockenbildung ebenfalls nicht signifikant beeinflusst. Diese Befunde sprechen eher für ein Brückenbildungsmodell.

Ein solches Flockungsmodell, das vom Molekulargewicht abhängt, wurde in der Literatur von Healey et al (1962) beschrieben. Die Unabhängigkeit vom Zeta-Potenzial wurde später von Britt et al (1977) beobachtet[44]. Das Modell ist eine schematische Repräsentation der elektrokinetischen Effekte und der Abhängigkeit des Zeta-Potenzials für die Phänomene der Flockenbildung in Papierstoffsuspensionen, die der Wirkung von polymeren Additiven ausgesetzt sind.

Die Diagramme (Abbildung 17, Abbildung 18 und Abbildung 19) zeigen das Flockenbildungsmodell der Brückenbildung nach Healey, La Mer, Fleer und Britt [42,43,103].

Das Modell erlaubt, die Anzahl der gebildeten Flocken mit dem Zeta-Potenzial in Beziehung zu setzen. Aus der Modellvorstellung ergibt sich, dass die Additive mit einer mittleren Ladungsdichte und einer linearen Struktur zur Brückenbildung führen, besonders dann, wenn sie ein hohes Molekulargewicht haben.

Wie in Abschnitt 2.3.6.1.5 besprochen wurde, neigen Polymere mit einem hohen Molekulargewicht und einer geringen Ladungsdichte wegen der Flexibilität ihrer Ketten nicht dazu, sich an der Oberfläche abzulagern. Das Gegenteil kann passieren, wenn das Polymer ein niedrigeres Molekulargewicht hat. Es ergibt sich dann eine flachere Konfiguration auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Ladungsdichte.

Die durch solchen Mechanismus gebildeten Flocken sind recht stabil und brauchen ein hohes Energieniveau um wieder zu reißen. Mit zunehmender Polymermenge steigt die Flockenbildung, bis ein Sättigungsgrad erreicht wird, ab dem die Anzahl der Flocken konstant bleibt.

Dieses Phänomen kann schematisch wie in der Abbildung 76 unten dargestellt werden.

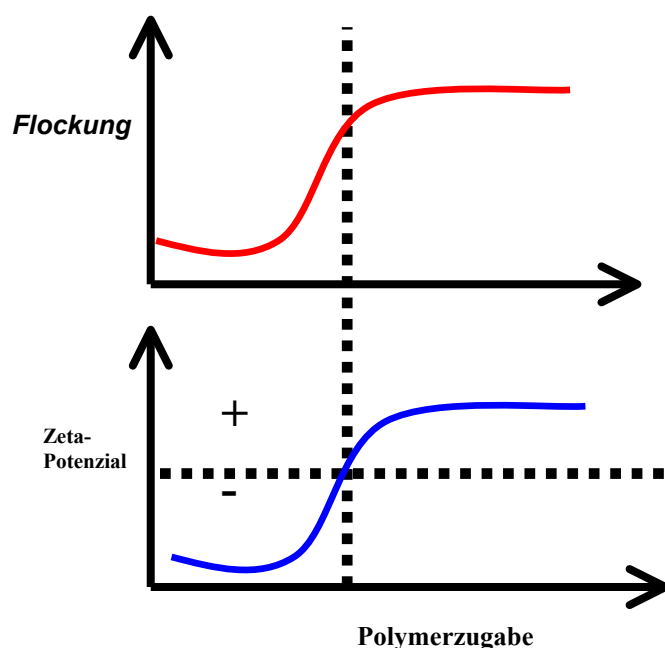


Abbildung 76: Schematische Repräsentation von Flockungstendenz und Zeta-Potenzial in Abhängigkeit von der Polymermenge für das Brückenbildungsmodell [25].

Das Modell beschreibt zufriedenstellend das Flockungsverhalten, das im Fall des CPAM mit unterschiedlichen Ladungsdichten aber gleichem Molekulargewicht gefunden wurde. Es korreliert mit den für das Zeta-Potenzial gemessenen Werten und der Neigung auf den gebildeten Blättern vergleichbare Werte der MCG vorzufinden.

Insgesamt sind die Schlussfolgerungen hinsichtlich eines Wirkungsmodells also etwas widersprüchlich, indem der Ladungseinfluss eher auf ein Patchworkmodell, der Einfluss der Molmasse eher auf ein Brückenbindungsmodell hinweist. Eine genauere Unterscheidung würde hier noch eine detailliertere Untersuchung mit einer größeren Zahl von chemisch gleichartigen Polymeren mit unterschiedlichen Ladungen und Molmassen voraussetzen. Solche Polymere standen für diese Untersuchungen nicht zur Verfügung.

Die hier gefundenen Indizien sprechen dafür, dass im untersuchten Bereich ein Mischtyp auftritt, der umso mehr Patchwork-Charakter aufweist, je höher die Ladung ist, und umso eher dem Brückenbildungsmechanismus entspricht, je höher die Molmasse ist.

4.5.3 Einfluss der Zugabereihenfolge in der Gesamtretention und mögliche Flockungsmechanismen

Flockungsvorgänge sind in der Regel nur bedingt reversibel, weil sich die Polymeradsorption nach einer Primäradsorption noch durch Konformationsänderungen der Makromoleküle langsam stabilisiert. Dadurch spielt die Verweilzeit eine wichtige Rolle, die insbesondere bei der nicht gleichzeitigen Dosierung der verschiedenen Komponenten zum Tragen kommt.

4.5.3.1 Rolle der Zugabereihenfolge bei CPAM mit unterschiedlicher Ladungsdichte

Die Untersuchung zum Einfluss, den die Ladungsdichte auf die Flockenbildung hat, wurde mit der Messung des Effektes vervollständigt, den der Flockenbildungstyp auf die Gesamtretention hat, wenn man die Zugabereihenfolge der Retentionsmittel variiert. Die Ergebnisse dieser Versuche können der folgenden Grafik entnommen werden. Gesamtretention bedeutet den Anteil von Feststoff, der bei einmaliger Filtration mit dem Dynamic Drainage Jar auf dem Sieb zurückgehalten wird (Zellstoff, Fein- und Füllstoff)

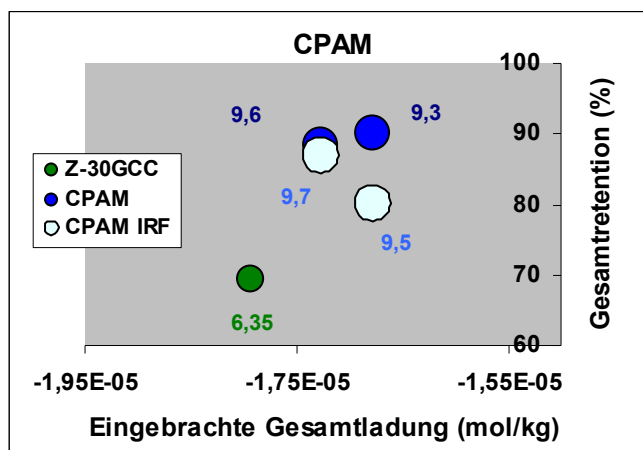


Abbildung 77 : Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung, der Gesamtretention und der Clustergröße für den Fall von CPAM unterschiedlicher Ladungsdichte. Die Größe der Kreise und die Zahlenangaben neben den einzelnen Punkten der Grafik entsprechen den gemessenen Werten für die MCG (in Mikrometer), CPAM IRF bedeutet inverse Reihenfolge (Zugabe des Additivs vor dem Füllstoff).

Die Änderung in der Zugabereihenfolge betrifft die Frage, welche Substanz zuerst in Kontakt mit der in der Suspension befindlichen Faser kommt. Im Fall Faser, Füllstoff, CPAM wurde zur Faser zuerst der Füllstoff und dann das CPAM zugegeben. Im Fall Faser CPAM, Füllstoff wurde die Reihenfolge umgekehrt, so dass zuerst das CPAM und danach der Füllstoff zur Faser zugegeben wurde. Die benutzten CPAM-Typen sind die gleichen, die bei der Untersuchung zum Einfluss der Ladungsdichte in der Flockung verwendet wurden.

Die MCG Werte in der Grafik (Abbildung 77) weisen auf eine Neigung zur Verkleinerung der mittleren Flockengröße im Blatt hin, wenn CPAM mit höherer Ladungsdichte verwendet wird (bei gleichem Molekulargewicht). Diese Tendenz ist unabhängig von der Zugabereihenfolge. Der Flockenbildungsmechanismus, der dieses Verhalten erklärt, entspricht eher einem Brückenbildungsmechanismus. Dieser wurde oben im Abschnitt 4.5.1 diskutiert.

Außerdem kann beobachtet werden, wie sich die Gesamtretention (Retention der Feinstoffe und Füllstoffe) erhöht, wenn die Blattbildung nach der Standardreihenfolge durchgeführt wird, d.h. wenn die Faser zuerst mit dem Additiv und danach mit dem Füllstoff in Kontakt kommt. Somit wird deutlich, dass CPAM ein besseres Füllstoffbindevermögen zeigt, wenn

die primäre Absorption zunächst mit der Cellulose passiert, wobei sich dieser Effekt bei CPAM mit hoher Ladungsdichte noch verstärkt. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist, dass das CPAM mit hoher Ladungsdichte sich stark mit den Fasern und Feinstoffen verbindet, und sich somit die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass sich ein Patchwork-Mechanismus ergibt, der die Bildung positiver und negativer Zonen zwischen der Cellulose und dem Polymer verursacht.

Ein solcher Mechanismus würde sofort ein Faserflockennetz bilden, das bei späterem Kontakt mit dem Füllstoff diesen anziehen und mit dem Netz verbinden würde, entweder mittels elektrostatischer Anziehung, die sich aus der positiven Überschussladung der CPAM-Inseln ergibt, oder mittels eines Sieb-Effektes, den die Netzformation der Flocken ausübt. Eine grafische Darstellung dieses möglichen Mechanismus findet man im folgenden Diagramm:

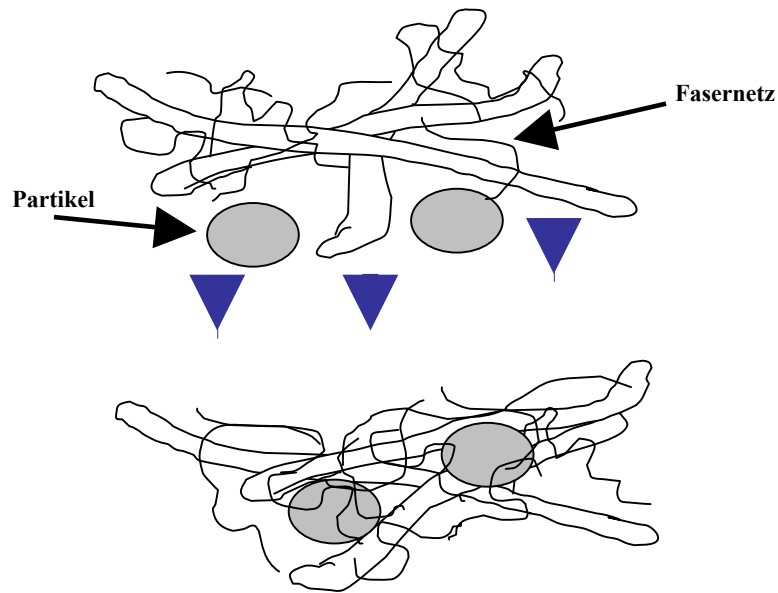


Abbildung 78: Möglicher Flockungsmechanismus für den Fall von CPAM mit hoher Ladungsdichte

Es muss betont werden, dass für das Zustandekommen eines solchen Mechanismus der Gehalt der Feinstoffe in der Suspension eine wichtige Rolle spielt. Es sind die Feinstoffe, die zuerst mit dem Additiv in Kontakt treten, also bestimmt ihre Menge darüber, wie stark die Verbesserung der Retention ausfällt.

Unterstützt werden diese Interpretationen durch experimentelle Daten, die zeigen, dass Blätter, die mit einem Mahlgrad größer als 75° SR (bzw. größerem Feinstoffgehalt) hergestellt wurden, einen um 7% höheren Füllstoffgehalt zeigen, im Vergleich zu Blättern, die mit einem Mahlgrad von 30° SR hergestellt wurden. Wie erwartet, verändern sich die Eigenschaften des Blattes, die vom Füllstoffgehalt abhängen: die Opazität nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt zu, während die Reißlänge abnimmt.

Diese Ergebnisse führen zur Feststellung, dass dieser Flockenbildungsmechanismus mit Hilfe von CPAM hoher Ladungsdichte stark von der Konzentration der Feinstoffe in der Suspension beeinflusst wird.

4.5.3.2 Rolle der Zugabereihenfolge bei CPAM mit unterschiedlichem Molekulargewicht

Der Einfluss des Molekulargewichts auf die Gesamtretention und die MCG-Werte, die für Blätter einer CPAM-Serie mit gleicher Ladungsdichte und unterschiedlichem Molekulargewicht gemessen wurden, werden im Diagramm (Abbildung 79) gezeigt. Außerdem ist im Diagramm der Einfluss der Zugabereihenfolge ablesbar.

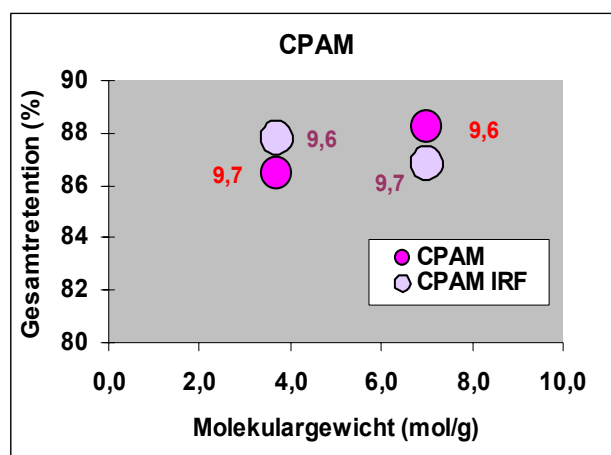


Abbildung 79: Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung und der Gesamtretention für den Fall von CPAM mit unterschiedlichen Molmassen und Einfluss der Zugabereihenfolge

Der Einfluss der Zugabereihenfolge auf die Gesamtretention ist in diesem Fall gering (Unterschiede in der Größenordnung von 2%) und indem die Ergebnisse noch innerhalb der Grenzen von Experimentierfehlern liegen, erlauben sie keine vertiefende Diskussion.

Lohnender und interessanter ist eine Diskussion, die die Ergebnisse der Analysen aus Abschnitt 4.5.2 bezüglich des Einflusses des Molekulargewichtes auf den Flockenbildungstyp (dort lag der Fokus auf der Zunahme der Flockenanzahl in der Suspension) mit den Beobachtungen des hier betrachteten Experimentes vergleicht.

Fasst man die Resultate beider Untersuchungen zusammen, kann festgestellt werden, dass in der Suspension:

- die Anzahl der gebildeten Flocken abnimmt, wenn das Molekulargewicht des CPAM zunimmt,
- die mittlere Flockengröße im Blatt konstant bleibt,
- der Füllstoffgehalt um 2% höher ist, wenn das als erstes dosierte CPAM ein höheres Molekulargewicht hat.

Folgender Schluss kann gezogen werden: um den Füllstoffgehalt im Blatt zu erhöhen und gleichzeitig die mittlere Flockengröße konstant zu halten, muss sich der Füllstoff stärker an die Fasern des Netzes binden. Diese Bindungskraft ist höher, wenn das CPAM ein hohes Molekulargewicht hat, verglichen mit CPAM von geringem Molekulargewicht.

Diese Interpretation wird unterstützt, wenn man die Werte zur Entwässerung der Suspension, zum Sedimentvolumen und zur Luftdurchlässigkeit des Blattes betrachtet. Die

Werte dieser Eigenschaften sind für die beiden benutzten CPAM-Typen in der Tabelle 12 angegeben

Tabelle 12: Eigenschaften für Suspensionen und hergestellte Blätter aus CPAM-47 und CPAM-182

CPAM	Molekulargewicht (mill. mol/g)	Ladung (mol/kg)	Mittlere Clustergröße (µm)	Sedimentvolumen (ml)	Entwässerungs-Differenz (%)	Luftdurchlässigkeit (L/min)	Zeta-Potenzial (mv)	Füllstoffgehalt (%)
CPAM 47	3,7	+1,10	9,67	695	8,70	413	-13,5	20,5
CPAM 182	5-7	+1,10	9,64	705	20,8	457	-7,1	22,5

Der Wert für das Sedimentvolumen dient als Massstab für die Dichte der gebildeten Flocken. Eine starke Kohäsion zwischen den Fasern verursacht ein geringes Sedimentvolumen. Im vorliegenden Fall bewirkt das unterschiedliche Molekulargewicht des verwendeten CPAM keinen signifikanten Unterschied in der Größe der Flocken bzw. der Faser-Kohäsion.

Der Wert zur Entwässerung der Suspensionen zeigt eine Verbesserung von 12% zugunsten des Systems, welches das CPAM mit dem höherem Molekulargewicht enthält. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Art der Flockenbindung eine effizientere Trennung zwischen der festen und der flüssigen Phase erlaubt, die nur möglich wird, wenn die Wechselwirkungen zwischen CPAM, Faser und Füllstoff maximal sind und so eine stabile Flocke erhalten bleibt und zugleich die Wechselwirkungen zwischen den gebildeten Flocken minimal sind, um Reflockulation zu vermeiden.

Des weiteren kann man beobachten, dass die Luftdurchlässigkeit im Blatt, das mit Hilfe von CPAM mit hohem Molekulargewicht gebildet wurde, höher ist, was auf eine offenere Blattstruktur hindeutet.

Wie bereits im Abschnitt 4.5.2 beobachtet, passt das Flockenbildungsmodell "Brückenbildung" (siehe oben, Abbildung 17) besser zu den hier gemessenen Eigenschaften. Gleichzeitig ist es in der Lage, die erhöhte Stabilität der Flocken gegenüber den mechanischen Effekten zu berücksichtigen.

4.5.3.3 Rolle der Zugabereihenfolge bei CPEI

Im Fall des CPEI-Systems wurde ebenfalls untersucht, wie sich bei zwei verschiedenen Systemen mit CPEI die eingebrachte Gesamtladung ändert und dadurch die Gesamtretention der Suspension beeinflusst wird. Außerdem wurde untersucht, wie groß die gebildeten Füllstoff-Flocken im Durchschnitt sind. Als Retentionsadditive wurden CPEI und CPEI-APAM (APAM = anionisches Polyacrylamid) verwendet. In beiden Fällen wurde auch untersucht, wie sich eine Änderung der Zugabereihenfolge der Additive auswirkt.

Die Ergebnisse zeigt die folgende Grafik (Abbildung 80):

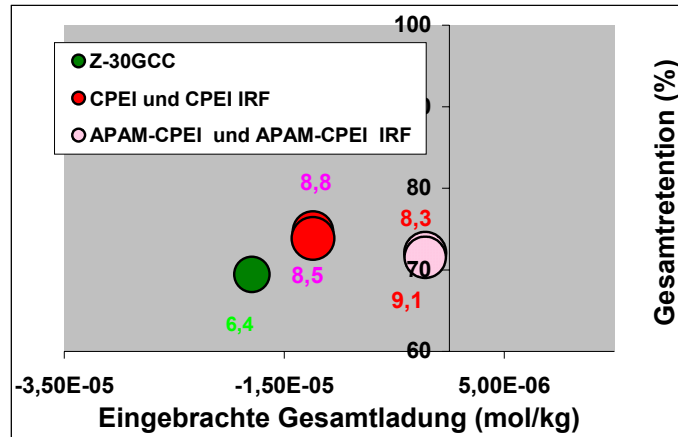


Abbildung 80: Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung und der Gesamtretention für den Fall von CPEI mit unterschiedlicher Ladungsdichte

Man sieht in der Grafik, dass eine Erhöhung der eingebrachten Gesamtladung der Suspension in einem CPEI-System eine kaum signifikante Minderung (der Unterschied liegt bei weniger als 2%) der Gesamtretention bewirkt. Die Veränderung der Zugabereihenfolge zeigt ebenfalls keinen signifikanten Einfluss: ob man die Standardreihenfolge (Z+Füllstoff+CPEI) einhält oder ob man die Reihenfolge umkehrt (Z+CPEI+Füllstoffe), wirkt sich praktisch nicht auf die Gesamtretention aus.

Im Vergleich zu den Systemen mit CPAM wurde eine viel kleinere mittlere Flockengröße gemessen. Hervorzuheben ist, dass bei Verwendung von APAM-CPEI und der Zugabereihenfolge (Z+APAM+CPEI+Füllstoffe) die mittlere Füllstoffflockengröße signifikant größer (9,1 μm) ist als im Falle der Reihenfolge (Z+Füllstoffe+APAM+CPEI), wo 8,3 μm gemessen wurden. Dies wirkt sich aber nicht auf die insgesamt retenierte Menge an Feinstoffen aus.

Ausgehend von diesen Ergebnissen, bieten sich drei interessante Aspekte zur weiteren Diskussion an:

- PAM hat unabhängig von der Ladung eine Präferenz für die Füllstoffe; dies wurde oben bereits bei den Analysen der FBRM-Methode beobachtet, wo gefunden wurde, dass die Anzahl der Füllstoffcluster zunimmt, wenn das CPAM zuerst mit den Füllstoffen in Kontakt tritt und danach mit der Faser (siehe 4.2.1.1), wodurch auch größere Füllstoffcluster im Blatt gebildet werden.
- die Größe der Flocken hängt in einem kombinierten System, in dem APAM und CPEI vorkommen, von der Zugabereihenfolge der Additive, der Stabilität der Flocken in der Suspension und dem Medium, in dem die Flockenbildung stattfindet, ab. In diesem Fall wird die Bildung großer Flocken dadurch begünstigt, dass der Kontakt zunächst zwischen APAM und den Füllstoffen geschieht. Sie erreicht jedoch keine mit den System, die nur CPAM enthalten, vergleichbaren Werte, da die Stabilität der gebildeten Flocken mit der Präsenz des CPEI abnimmt. Das Gegenteil passiert, wenn APAM zuerst mit dem Zellstoff in Kontakt kommt: Dann nimmt die Größe der Flocken ab. Dies weist auf eine geringe Affinität

zwischen Zellstoff und APAM hin (das gleiche Phänomen kann mit CPAM beobachtet werden, wenn die FBRM-Methode benutzt wird), die erhaltenen Werte für die Flockengröße sind sogar kleiner als im Fall der Systeme, die ausschließlich CPEI enthalten.

- in Systemen, die ausschließlich CPEI enthalten, nimmt die Flockengröße zu, wenn die Zugabereihenfolge Z+CPEI+Füllstoff benutzt wird.

Ein Flockenbildungsmodell für das CPEI-System, das den beobachteten physikalischen Eigenschaften entspricht und außerdem die Ladungsdichte und das Molekulargewicht des Polymers berücksichtigt, ist das beschriebene Patchworkmodell [30,39]. Das Diagramm (Abbildung 16 in Abschnitt 2.3.6.1.4) zeigt eine schematische Darstellung des Modells.

Dieses basiert auf der Annahme, dass Polymere mit hoher Ladungsdichte eine größere Neigung haben, sich eng anliegend auf elektrisch geladenen Oberflächen anzulagern. Indem sich das Polymer auf der Oberfläche ablagert, wird eine Verteilung der Ladungsdichte erzeugt, die positive und negative Domänen auf den Oberflächen erzeugt. Nach diesem Modell basiert die Flockenbildung auf der Anziehung zwischen verschiedenen geladenen Oberflächenbereichen. Die so gebildeten Flocken sind mechanischen Kräften gegenüber wenig stabil, da sie keine chemischen Bindungen des "Brückenbildungs-Typs" eingehen. Darüberhinaus verringert die Tatsache, dass sich das Polymer tendenziell eng an die Oberfläche anlagert, die Möglichkeit von Wechselwirkungen mit anderen Oberflächen, die Folge sind Flocken von allgemein geringerer Größe.

4.5.3.4 Polyvinylamin (CPVAm)

Für die Untersuchung, wie die Gesamtretention vom Typ des Polymeren abhängt, wurden CPVAm-Typen ausgewählt, die in der Tabelle 21 aufgeführt sind.

Es handelt sich um zwei Typen CPVAm, die sich von einander wesentlich unterscheiden: das eine (Polymine PR 8178) verfügt über eine hohe Ladungsdichte und niedriges Molekulargewicht während das andere (Catiofast VHF) über ein hohes Molekulargewicht und niedrige Ladungsdichte verfügt. Sie wurden ausgewählt, um auch an diesem Typ von Polymeren zu überprüfen, wie der Flockenbildungsmechanismus durch die Faktoren Ladung und Molekulargewicht beeinflusst wird.

Die folgende Grafik (Abbildung 81) zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. In ihr wurden auch die Werte für die MCG der jeweiligen Blätter eingetragen:

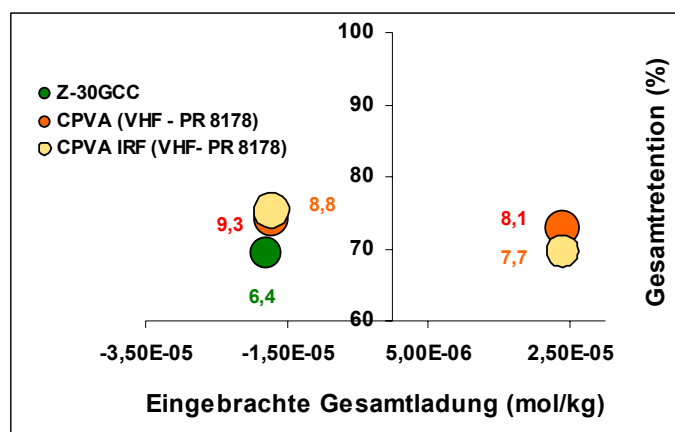


Abbildung 81: Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung, der Gesamtretention und der Clustergröße (dargestellt durch die Größe der Kreise und die dazu gehörigen Zahlenwerte) beim Einsatz von CPVAm

Die für jedes System eingesetzten Konzentrationen wurden entsprechend den Herstellerangaben für eine maximale Retention ausgewählt (siehe Tabelle 21). Das Ergebnis dieser Versuche ist, dass das CPVAm-System mit niedrigem Molekulargewicht und größerer Ladungsdichte (Polymine PR 8178) eine niedrigere eingebrachte Gesamtladung zeigt, während das andere System (Catiofast VHF) bei optimaler Dosiermenge höhere Werte für die eingebrachte Gesamtladung hat. Für das CPVAm mit größerer Ladungsdichte und niedrigem Molekulargewicht ergibt sich kein signifikanter Unterschied in der Gesamtretention, wenn man eine umgekehrte Zugabereihenfolge (Standard ist Z+Füllstoff+CPVAm-PR 8178 – Umkehrung ist Z+CPVAm-PR 8178+Füllstoff) anwendet.

Bezüglich der mittleren Flockengröße auf dem gebildeten Blatt ergibt sich jedoch ein signifikanter Unterschied durch die Änderung der Zugabereihenfolge. Für die Standardreihenfolge wurde für die MCG ein Wert von 9,3 µm gemessen, während bei umgekehrter Reihenfolge 8,8 µm gemessen wurden. Bereits diese Tatsache deutet auf eine bestehende Neigung des CPVAm-PR 8178 hin, eine Verbindung mit dem Füllstoff statt mit der Faser zu bevorzugen.

Um diese Hypothese zu unterstützen, kann man das Ergebnis der Flockengrößenmessung mit der FBRM-Methode betrachten, die die Anzahl der in der Suspension gebildeten Flocken bestimmter Größe misst (siehe Abbildung 82). Dort wurde gezeigt, wie die Anzahl der Füllstoffflocken verglichen mit CPVAm-VHF zunimmt, wenn man CPVAm-PR 8178 verwendet.

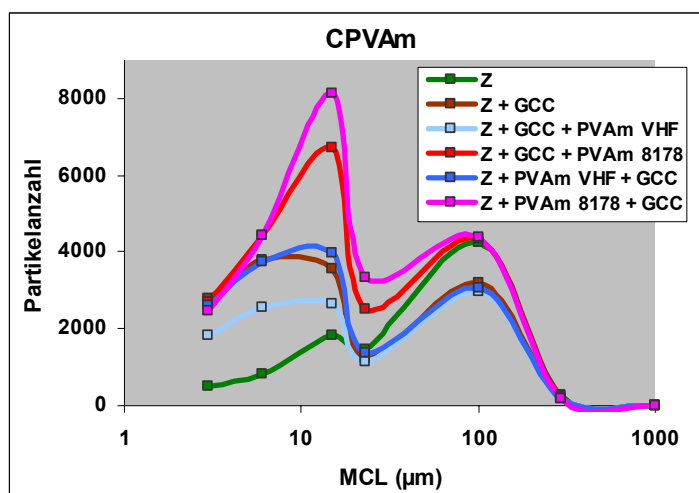


Abbildung 82: Anzahl der gebildeten Füllstoff-Flocken für das CPVAm-Systemen (Bezeichnung in Abbildung „PVAm“)

Die Daten der Grafik deuten auch auf die Stabilität gegenüber hydromechanischen Kräften hin, welche auf die mittels CPVAm-PR 8178 gebildeten Flocken wirken. Es wurde nämlich beobachtet, dass bei umgekehrter Zugabereihenfolge (Z+CPVAm+Füllstoff) die Anzahl der Flocken in der Suspension größer ist als bei der Standardreihenfolge (Z +Füllstoff + CPVAm). Kombiniert man diese Analyse mit der Clustergrößenbestimmung im Blatt, beobachtet man eine Korrelation zwischen der Größe und der Stabilität: je größer die Flocken, desto geringer ihre Stabilität in der Suspension und desto geringer ihre Anzahl. Umgekehrt gilt: je kleiner die gebildeten Flocken, desto größer ihre Stabilität und desto größer ihre Anzahl in der Suspension.

Die Daten der Größe der Flocken, ihrer Stabilität und ihrer Anzahl zeigen, dass der Flockenbildungstyp, dem das System CPVA mit niedrigem Molekulargewicht und hoher Ladungsdichte folgt, vom Typ „Patchwork“ ist, vergleichbar dem im Fall CPEI diskutierten (siehe Abschnitt 2.3.6.1.4). Die geringe Stabilität der Flocken sowie die geringere MCG unterstützen diese Interpretation.

Andererseits wurde das komplementäre System mit CPVAm-VHF untersucht, dessen Molekulargewicht hoch und dessen Ladungsdichte niedrig ist. Die Abbildung 81 zeigt, dass die Gesamtretention keine merkliche ($< 3\%$) Veränderung erfährt, wenn die Zugabereihenfolge verändert wird. Allerdings verhält sich die MCG genauso wie beim System mit CPVAm-PR 8178, d.h. wenn die umgekehrte Zugabereihenfolge (Z+CPVAm+Füllstoff) angewandt wird, nimmt die Flockengröße gegenüber der Standardreihenfolge (Z+Füllstoff +CPVAm) ab. Der absolute Wert der Abweichung in der Flockengröße ist $0,4\mu\text{m}$, statistisch gleichwertig wie im Fall CPVAm-PR 8178 von $0,5\mu\text{m}$. Die Anzahl der in der Suspension vorhandenen Flocken zeigt aber einen sehr deutlichen Unterschied zwischen den beiden verwendeten CPVAm-Typen: für das CPVAm-VHF ist die Anzahl der gebildeten Flocken immer niedriger als bei CPVAm-PR 8178. Diese Daten zeigen, wie schwach die Wechselwirkung bei dem CPVAm mit einem hohen Molekulargewicht und einer niedrigen Ladungsdichte zwischen dem Polymer und der Füllstoff-Oberfläche ist. Diese schwache Interaktion hat zur Folge, dass die gebildete

Flocke instabil gegenüber den mechanischen Kräften wird, die in der Suspension wirken: die Flocke befindet sich in einem ständigen Prozess der Bildung und Auflösung, der ihr nicht erlaubt, durch Aggregation mit anderen Flocken zu wachsen. Die Daten zur Flockengröße deuten darauf hin, dass der Flockenbildungsmechanismus, der das Verhalten des CPVAm-VHF am besten beschreibt, auch hier vom Typ "Patchwork" ist.

Jedoch ist es andererseits möglich, dass ein Brückenbildungsmechanismus zugrundeliegt, bei dem die hergestellten Bindungen zwischen Polymer und flockenbildenden Partikel stark sind, bei dem die Beziehung Polymer-Partikel abgeschlossen sind und deshalb ein Wachstum der Flocken nicht möglich ist. Die Stabilität gegenüber mechanischen Kräften wäre aufgrund der starken Bindungen hoch, wie in Abschnitt 2.3.6.1.5 gezeigt ist.

Es ist eine teilweise offene Frage, welchem der beiden Mechanismen man zuneigt, da beide für sich betrachtet mit akzeptabler Genauigkeit die beim System mit CPVAm-VHF gefundenen Phänomene beschreiben. Wenn man jedoch die Systeme CPVAm-VHF und CPAM vergleicht, wobei letzteres nach dem Brückenbildungsmechanismus funktioniert, ergibt sich, dass die Retention des Füllstoffes und die auf dem Blatt erhaltenen Flocken kleiner sind, was eher für den Patchwork-Mechanismus spricht.

4.5.3.5 Retentionssysteme mit anorganischen Hydrokolloiden

Zwei verschiedene Typen anorganischer Hydrokolloide wurden in dieser Untersuchung betrachtet. Ihre wichtigsten Eigenschaften finden sich in der Tabelle 13.

Tabelle 13: Eigenschaften für angewendete Hydrokolloide in Mikropartikel-Systemen

Handelsname	Art	Feststoffanteil [%]	Zusammensetzung	Dichte [kg/m ³]	Ladungscharakter des Kolloids
Hydrocol OT	Bentonit	90	Mg _z Al _x Si _y O ₂ /CPAM	770	anionisch
Eka NP 442	Silicasol	15	SiO ₂ /CPAM	1080-1120	anionisch

In beiden Fällen wurde der Einfluss der Zugabereihenfolge auf die Gesamtretention und die Variation der durchschnittlichen Flockengröße auf dem Blatt (MCG) untersucht. Die folgende Grafik (Abbildung 83) zeigt die Untersuchungsergebnisse:

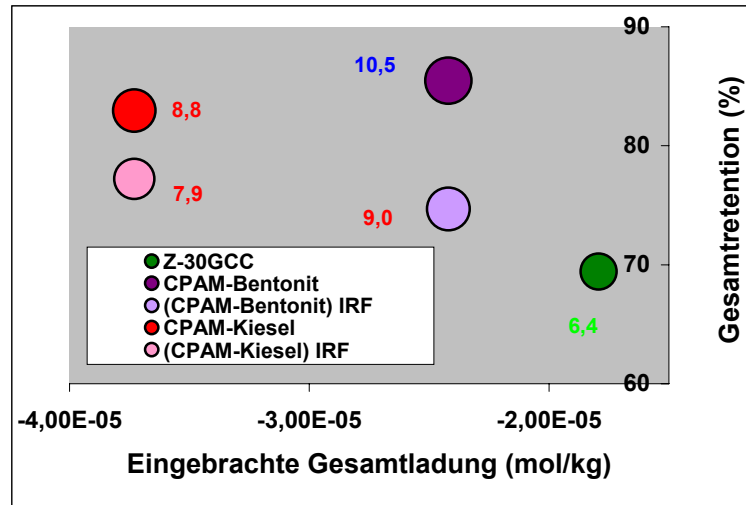


Abbildung 83: Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung Gesamretention und Clustergröße bei Hydrokolloid-Systemen (IRF inverse Additivdosierung: zuerst Retentionssystem, dann Füllstoff)

In beiden Fällen führt eine Änderung der Zugabereihenfolge von (Z + Füllstoff + CPAM-Hydrokolloide) hin zu (Z + CPAM-Hydrokolloide + Füllstoff) zu einer Verringerung der Gesamtretention. Dieser Aspekt zeigt den Einfluss des CPAMs in der Clusterflockung. Wenn CPAM als erstes Additive vorhanden ist, erhöht sich die Mittlere Clustergröße und die Gesamtretention. Die gleiche Verhalten wurde von P. Müller beschrieben [131]. Bezüglich der mittleren Flockengröße auf dem Blatt kann man erkennen, dass bei umgekehrte Zugabereihenfolge für das System mit CPAM-Bentonit die MCG um bis zu $1,5\mu\text{m}$ und um $0,9\mu\text{m}$ im Falle des CPAM-EKK 442 verringert wird. Die erhaltenen Daten stimmen mit den Messungen der Anzahl der Flocken in der Suspension überein, die mit der FBRM-Methode bestimmt wurden (siehe Abbildung 84).

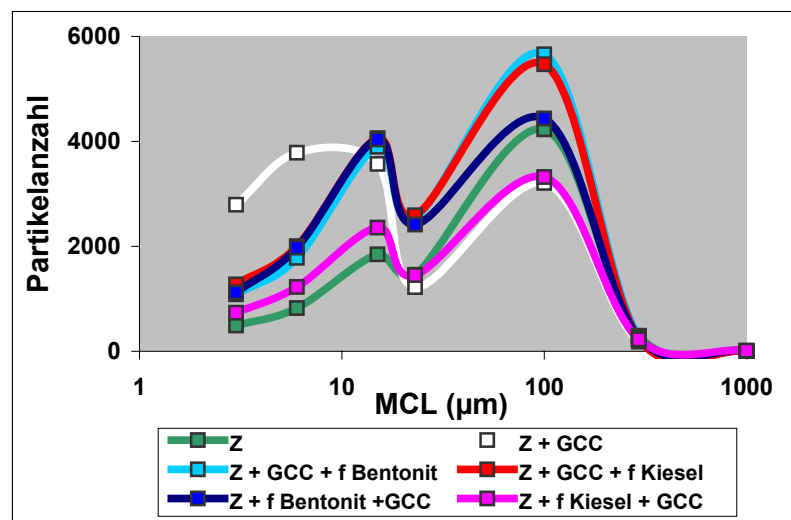


Abbildung 84: Anzahl der gebildeten Füllstoff-Flocken bei Hydrokolloid- Systemen („i“ nach 5 Sekunden, „f“ nach 5 Minuten)

In der obigen Grafik kann man erkennen, wie für beide Systeme mit Hydrokolloiden die Anzahl der gebildeten Flocken signifikant abnimmt, wenn die Zugabereihenfolge der Additive umgekehrt wird. Interessanterweise zeigt sich, dass die Größenverteilung in der Suspension stark in die Dimensionen um bzw. über $10\mu\text{m}$ verschoben wird und dass gleichzeitig der Anteil von Flocken kleiner als $6\mu\text{m}$ kaum existiert, sogar weniger wird, wenn der Füllstoff mit dem Zellstoff in Kontakt kommt. Diese Daten zeigen, dass die mit Hilfe von Hydrokolloiden und CPAM als erstem Additiv gebildeten Flocken einem Mikropartikel-Flockenbildungsmodell gehorchen. Im vorherigen Diagramm bzw. Abbildung 22 wurde dieses Modell in seinen Grundzügen dargestellt.

Das Retentionsniveau für die Füllstoffe ist höher als in den Systemen, bei denen nur CPAM zum Einsatz kommt. Dies entspricht der Vorstellung einer Verdichtung der Flocken durch die Zugabe der Hydrokolloide, sobald das CPAM die ersten Flocken durch Brückenbildung gebildet hat. Die Bildung dreidimensionaler Flockenstrukturen führt zur Ausbildung von Netzwerken aus diesen Flocken. Dies wurde bereits von Honing et al (1993) berichtet. Ein interessanter Aspekt des Systems mit Hydrokolloiden ist dessen relative Stabilität gegenüber hydromechanischen Kräften. Für eine Untersuchung kann auf die Anzahl der Flocken in der Suspension mit Hilfe der Methode FBRM zurückgegriffen werden. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Grafik (Abbildung 85):

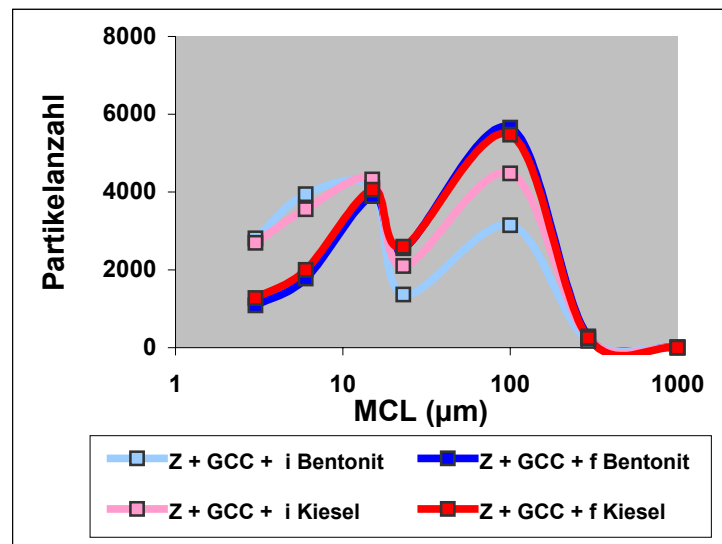


Abbildung 85 Anzahl der gebildeten Füllstoff-Flocken für Hydrokolloid-Systeme. Die mit "i" gekennzeichnete Kurve zeigt die Verteilung der Flockengröße 5 Sekunden nach der Zugabe. Die mit "f" gekennzeichnete Kurve zeigt die Situation, die sich ergibt, wenn mindestens 3 Minuten seit der Zugabe vergangen sind

Die Grafik zeigt eine kinetische Untersuchung der Flockenanzahl zu Beginn und zum Ende einer normalen Zugabeperiode.

Man kann beobachten, dass die Anzahl der Flocken, die kleiner oder gleich $6\mu\text{m}$ sind, in den Systemen mit Hydrokolloiden drastisch abnimmt. Dagegen bleibt die Anzahl der Flocken in der Größenordnung zwischen 10 und $15\mu\text{m}$ fast konstant. Hieraus kann

abgeleitet werden, dass die großen Flocken stabiler sind, während die Labilität der kleinen Flocken offensichtlich wird.

4.5.3.6 Mehr-Komponenten-Systeme mit Stärke (CSTK und CFrSTK)

Es wurde auch der Einfluss zweier Mehrkomponenten-Retentionssysteme mit drei Polymer-Komponenten auf die Gesamtretention und die mittlere Flockengröße im Blatt untersucht. Die Additive, die in jedem System enthalten sind, sind CPAM, CPEI und Stärke, wobei der Stärke-Typ der benutzt wurde, differiert. Für das System mit dem niedrigeren Wert für die eingebrachte Gesamtladung wurde CFrSTK verwendet und für das System mit dem höheren Wert für die eingebrachte Gesamtladung wurde CSTK verwendet. Außerdem wurde der Einfluss der Zugabereihenfolge der Additive auf die Gesamtretention evaluiert.

Die folgende Grafik zeigt die Resultate (siehe Abbildung 86):

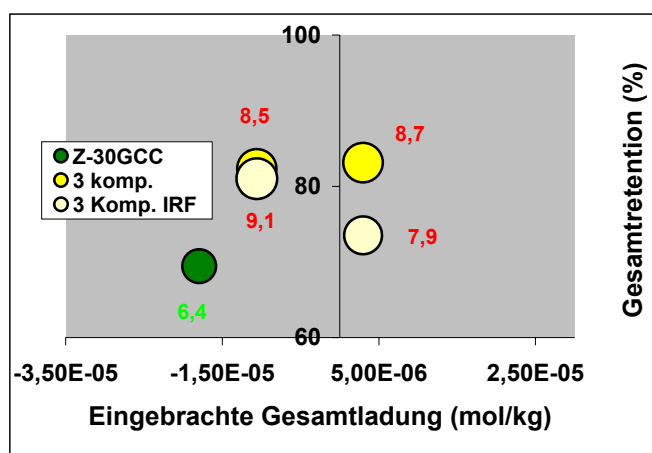


Abbildung 86: Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung, der Clustergröße und Gesamtretention für Dreikomponentensysteme mit Stärke (CSTK und CFrSTK)

Die Grafik macht deutlich, dass sich beim System mit CSTK (höhere eingebrachte Gesamtladung) die Gesamtretention signifikant ändert, wenn die Zugabereihenfolge variiert wird. Für die Reihenfolge Z+Füllstoff+CPAM,CPEI+CSTK ergibt sich ein Wert für die Gesamtretention von 82%. Dieser liegt um 10% höher als der Vergleichswert für die Zugabereihenfolge Z+CSTK+CPAM,CPEI+Füllstoff. Im ersten Fall erzeugt der Erstkontakt zwischen CPAM und dem Füllstoff größere Flocken (8,7 μm) im Vergleich mit den Füllstoffflocken, die gebildet werden, wenn zuerst der Zellstoff mit der Stärke CSTK in Kontakt kommt (7,9 μm).

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ergibt sich, wenn man das Verhalten des CPAM und seinen Einfluss auf die Flockengröße beobachtet. Es sei an die Diskussion Abschnitt 4.4.1.1 erinnert, wo gefunden wurde, dass CPAM die Bildung größerer Flocken begünstigt, verglichen mit Systemen, die nur CPEI, CSTK oder CFrSTK enthalten. Die Affinität des CPAM für den Füllstoff ist ein entscheidender Parameter beim Wachstum der Füllstoffflocken und seine Neigung, Bindungen vom Typ Brückenbildung auszubilden, gibt

ihm einen Vorteil gegenüber Additiven wie CPEI, welche eher mit einem Patchwork-Flockungsmodell identifiziert werden.

Die Tatsache, dass es das CPAM ist, welches zuerst Kontakt mit der Suspension aus Faser und Füllstoff hat, führt dazu, dass als erstes ein Brückenbildungsmodell in Betracht gezogen werden muss. Beim Mehrkomponentensystem verstärken die weiteren Additive die Flockenbildung, indem sie isoliert und in Kombination mit dem CPAM wirken. Wenn CSTK als erstes zur Faser zugegeben wird, führt dies zu kleineren Füllstoffflocken. Der Grund ist höchstwahrscheinlich, dass mehr aktive Stellen der Fasern sogleich mit CSTK abgesättigt werden, wobei starke Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden. Diese Bindungen beeinträchtigen die spätere Interaktion der Faser mit CPAM, CPEI und dem Füllstoff, wodurch sich eine Verminderung der Gesamtretention und der Flockengröße ergibt. Andererseits hat die Umkehr der Zugabereihenfolge für das System mit CFrSTK keinen Einfluss auf die Gesamtretention (siehe die Punkte im Diagramm mit $-1,3E-05$ eingebrachte Gesamtladung). Das bedeutet, dass die vernetzten Teilchen der fragmentierten Stärke eine Blockade der aktiven Stellen der Faser (Feinstoff) verhindern und sich die Additive CPAM und CPEI besser an die Faser und an den Füllstoff binden können. So werden bei einem gleichem Niveau der Gesamtretention größere Flocken gebildet, verglichen mit dem Einsatz von CSTK.

Nun aber ist die Größenzunahme der Flocken, wenn zuerst das CFrSTK mit der Faser in Kontakt tritt (bei der Zugabereihenfolge Z+CFrSTK+CPAM,CPEI+Füllstoff), ein Phänomen, das nachträglicher Bestätigung bedarf, das aber auf einige der folgenden möglichen Verhaltensweisen für das CFrSTK hindeuten würde:

- die CFrSTK verbleibt isoliert in der Suspension und wird verstärkt durch die Filtration am Ende des Blattbildungsprozesses auf dem Blatt fixiert, ohne dass deshalb das Blatt den Gewinn an Festigkeit wieder verlieren würde, welche ihm die Bindung der Stärken im Fasernetz gibt.
- die CFrSTK bindet sich zuerst an die Additive über Wasserstoffbrückenbindungen und später an die Füllstoffe, wodurch sich die mittlere Flockengröße des Füllstoffes erhöht.
- die CFrSTK bindet sich direkt an die Füllstoffe und steht damit im Wettbewerb mit den Additiven. Dieser Effekt schwächt sich ab, sobald sich die Stärke mit den Flocken verbindet, die zwischen Faser und Additiven gebildet wurden.

Unabhängig vom Mechanismus, nach dem die CFrSTK wirkt, deuten die Resultate auf eine Verbesserung der Retention, was verbesserte optische Eigenschaften zur Folge hat. Gleichzeitig erhält man größere Cluster im Blatt. Die Stabilität der in der Suspension gebildeten Füllstoffflocken wird durch die Stärkezugabe begünstigt. Dies wird deutlich, wenn man die Anzahl der gebildeten Flocken mit der FBRM-Methode beobachtet (siehe die anschließende Abbildung 87).

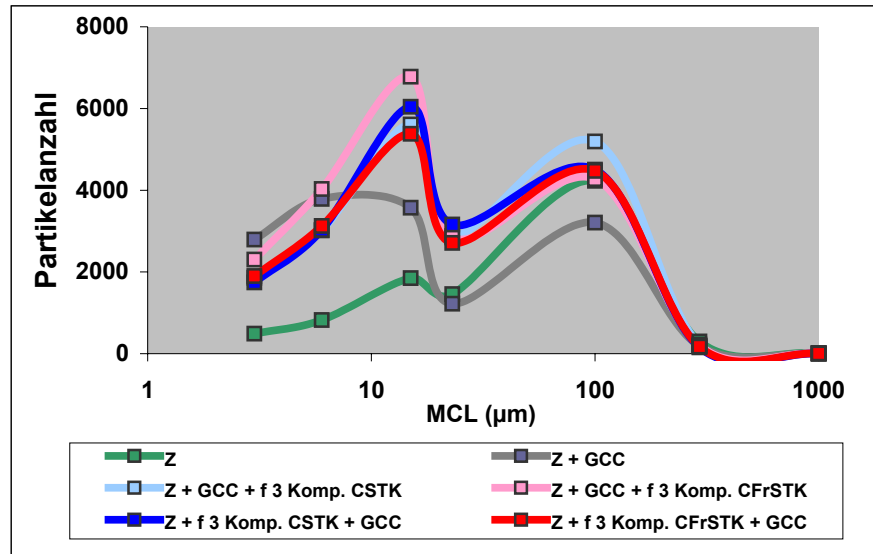


Abbildung 87: Anzahl der gebildeten Füllstoffflocken für ein 2-Komponentensystem mit CSTK, („i“ nach 3 min; „f“ nach 5 min)

Bei allen Systemen, die Stärke enthalten, wurde eine Füllstoffflockenanzahl zwischen 5000 und 7000 beobachtet. Im Allgemeinen wird die Bildung von Flocken einer Größe um 10 bis 15 μm begünstigt. Die Anzahl der Flocken mit einer Größe von 6 μm ist sogar kleiner verglichen mit dem Fall, bei dem der Zellstoff und Füllstoffe ohne Additive in Kontakt treten.

Für den Fall der Systeme mit CSTK wurde beobachtet, dass zwar die Anzahl der gebildeten Flocken ähnlich bleibt, wenn man die Zugabereihenfolge ändert, sich jedoch die gemessenen MCG auf dem Blatt unterscheiden. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass die Stabilität beider Flockentypen (der großen – MCG 8,7 μm – gebildet zunächst durch Zugabe des CPAM in die Suspension; der kleinen – MCG 7,9 μm – Produkt der Erstzugabe der CSTK) gut ist. Es gibt daher wenig Flockenzerstörung durch das Wirken der mechanischen Kräfte in der Suspension.

Die Systeme mit CFrSTK zeigen ihrerseits, dass, wenn die Stärke zuerst zugegeben wird, man nicht nur größere Füllstoffflocken im Blatt (MCG 9,1 μm) erhält, sondern dass auch eine große Anzahl Flocken in der Suspension (ca. 7000) erreicht wird. Weiterhin kann die Stabilität der Flocken auch verifiziert werden, indem man ein Verteilungsdiagramm der Größe über die Zugabezeitpunkte der Additive betrachtet, wie es die folgende Grafik zeigt (siehe Abbildung 88):

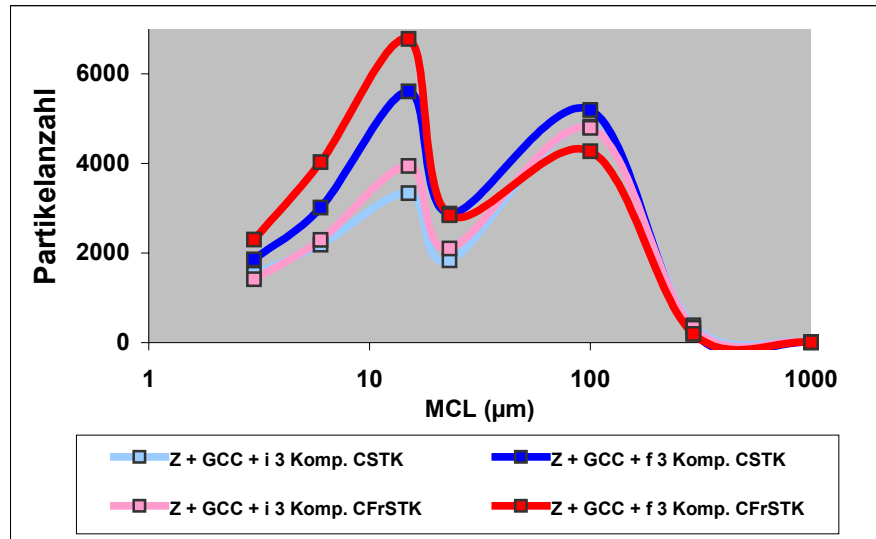


Abbildung 88: Anzahl der gebildeten Füllstoffflocken für das System mit CFrSTK und CSTK („i“ nach 3 min; „f“ nach 5 min)

Aus der Grafik kann abgeleitet werden, dass sich mit der Zeit die Anzahl der gebildeten Flocken erhöht und dass die Stärkezugabe die Flockengröße gleichermaßen in beiden Fällen erhöht.

4.6 Einfluss der Flockung auf die Papiereigenschaften

Um die Frage zu klären, ob die Ergebnisse der Flockenbildung in der Suspension mit denjenigen des Blattes korrelieren, wurde eine Reihe von Vergleichen gemacht: es wurden die Werte, die die Flockeneigenschaften in der Suspension beschreiben mit den Werten verglichen, die die Flockeneigenschaften auf der Papieroberfläche charakterisieren.

Außerdem wird in diesem Kapitel untersucht, wie die Werte für die optischen und mechanischen Eigenschaften der Blätter beeinflusst werden von:

- der mittleren Größe der Flocken auf dem Blatt (bzw. MCG),
- der Füllstoffverteilung auf dem Blatt (Verteilungswert),

der Tendenz zur Flockenbildung in der Suspension (Flockenindex).

4.6.1 Vergleich zwischen Flockeneigenschaften in Papierstoffsuspensionen und der Füllstoffverteilung im Blatt

Die mittlere Größe der im Blatt gefundenen Füllstoffcluster und die Tendenz zur Flockenbildung in der Suspension sind zwei Messwerte, das Flockungsverhalten jedes Retentionssystems charakterisieren. Da beide Messungen unabhängig voneinander und in verschiedenen physikalischen Medien gemacht wurden, muss herausgefunden werden, ob beide Werte miteinander korrelieren. Dies wäre ein Hinweis darauf, dass die in der Suspension entstehenden Flockenstrukturen noch im Blatt zu Tragen kommen. In diesem Fall könnten die Flockungseigenschaften in der Suspension auch durch Untersuchung der Papieroberfläche bewertet werden. Den Zusammenhang zwischen dem in der Suspension

bestimmten Flockenindex und der Clustergröße MCG im Blatt zeigt die Abbildung 89.

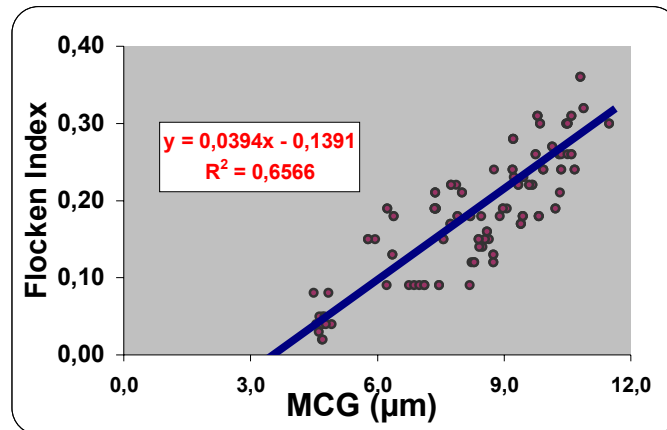


Abbildung 89: Vergleich zwischen Flockeneigenschaften in Papierstoffsuspensionen (hier Flockenindex) und der mittleren Flockengröße (MCG) im daraus hergestelltem Blatt

Die Grafik zeigt die Ergebnisse verschiedener Suspensionen bzw. daraus hergestellter Blätter, die unterschiedliche Mengen Füllstoff enthalten. Die Zusammensetzungen der Suspensionen, die benutzt wurden, um die in diesem Abschnitt diskutierten Werte zu erhalten, werden in den: Tabelle 5, Tabelle 6, Tabelle 7 und Tabelle 8 aufgeführt.

Wie man der Grafik entnehmen kann, korrelieren die MCG und der Flockenindex linear miteinander. Dass die Korrelation nicht sehr scharf ist, kann darauf zurückgeführt werden, dass hier sehr unterschiedliche Retentionssysteme eingesetzt wurden, die ein im Detail unterschiedliches Verhalten zeigen.

Eine Zunahme der Flockenbildung in der Suspension bewirkt tendenziell eine lineare Zunahme der mittleren Größe der Cluster im Blatt.

Wenn man außerdem den Verteilungswert der mittleren Clustergröße im Blatt gegenüberstellt, erhält man das Diagramm, das in der Abbildung 90 gezeigt wird.

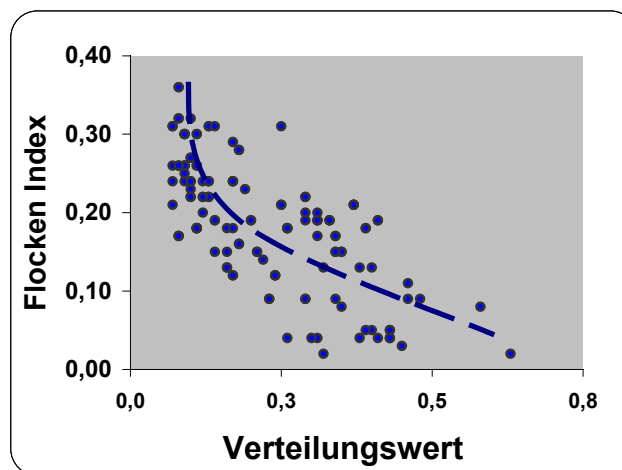


Abbildung 90: Vergleich zwischen Flockeneigenschaften (Flockenindex) in Papierstoffsuspensionen und der Füllstoffverteilung im Blatt (Verteilungswert)

An der obigen Grafik kann abgelesen werden, dass der Verteilungswert ebenfalls mit dem Flockenindex korreliert, wobei aber die für die verschiedenen Systeme gewonnenen Daten erheblich streuen. Eine Erhöhung im Flockenindex, der eine Suspension mit hoher Flockungstendenz charakterisiert, erzeugt eine Abnahme im Verteilungswert. Dieses Verhalten muss als Zunahme der Homogenität der Füllstoffverteilung bei wachsender Flockenbildungstendenz interpretiert werden. Wenn die gesamte Flockungstendenz abnimmt und deshalb die Zahl der Füllstoffaggregate in der Suspension höher wird, sollte das zu einer inhomogeneren Füllstoffverteilung und zu einem größeren Verteilungswert führen.

Die beiden die Füllstoffverteilung im Blatt charakterisierende Größen Mittlere Clustergröße MCC und deren Größenverteilungswert korrelieren entsprechend. Diesen Zusammenhang zeigt Abbildung 91.

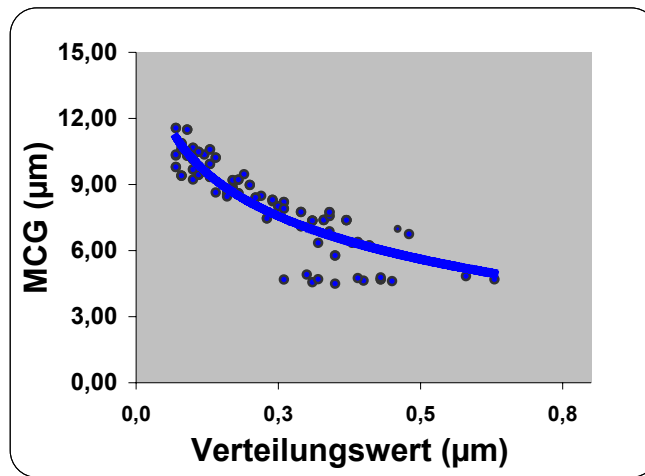


Abbildung 91: Zusammenhang zwischen der mittleren Clustergröße und der Füllstoffverteilung im Blatt

Man kann erkennen, dass die MCC abnimmt mit der Zunahme des Verteilungswertes und dass die Kurve ein ähnliches Verhalten zeigt, wie beim Flockenindex. Dies könnte darauf hinweisen, dass größeren Füllstoffflocken eine gleichmäßigere Größenverteilung aufweisen. Demgegenüber ergibt sich bei kleiner mittlerer Flockengröße eine ungleichmäßigere Füllstoffgrößenverteilung. Aufgrund der optischen Messung und der bildanalytischen Auswertung ist es allerdings auch möglich, dass die größeren Teilchenaggregate unterbewertet werden und daher bei den höheren mittleren Partikelgrößen automatisch ein kleinerer Verteilungswert gefunden wird.

Einen Zusammenhang zwischen der Mittleren Clustergröße und der spezifischen Clustergröße zeigt die folgende Abbildung 93:

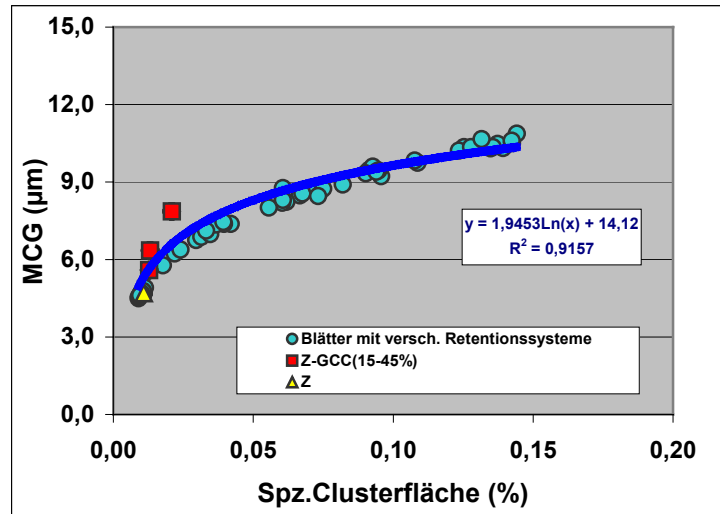


Abbildung 92 Zusammenhang zwischen der spezifischen Clusterfläche und der Mittleren Clustergröße(MCC) im Blatt

An der Grafik kann abgelesen werden, dass die spezifische Clusterfläche ebenfalls mit der MCG korreliert. Eine Erhöhung der MCG führt zu einer entsprechenden Zunahme der spezifischen Clusterfläche. Dieses Verhalten muss als Zunahme der Größe der Füllstoffcluster bei wachsender Flockenbildungstendenz interpretiert werden.

4.6.2 Zusammenhang zwischen mechanischen und optischen Blatt-Eigenschaften und Flockeneigenschaften (Verteilungswert, Flockenindex und MCG)

Um den Einfluss der Eigenschaften der Flocken auf die mechanischen und optischen Eigenschaften zu bestimmen, wurde die Opazität und die Reißlänge im Verhältnis zum Flockungsniveau (charakterisiert durch den Flockenindex) und zur Füllstoffverteilung (charakterisiert durch den Verteilungswert) untersucht. Die analysierten Proben entsprechen den Blättern, deren Zusammensetzung in Tabelle 5 bis Tabelle 8 beschrieben ist. Nachfolgend die Ergebnisse dieser Vergleiche (Abbildung 93):

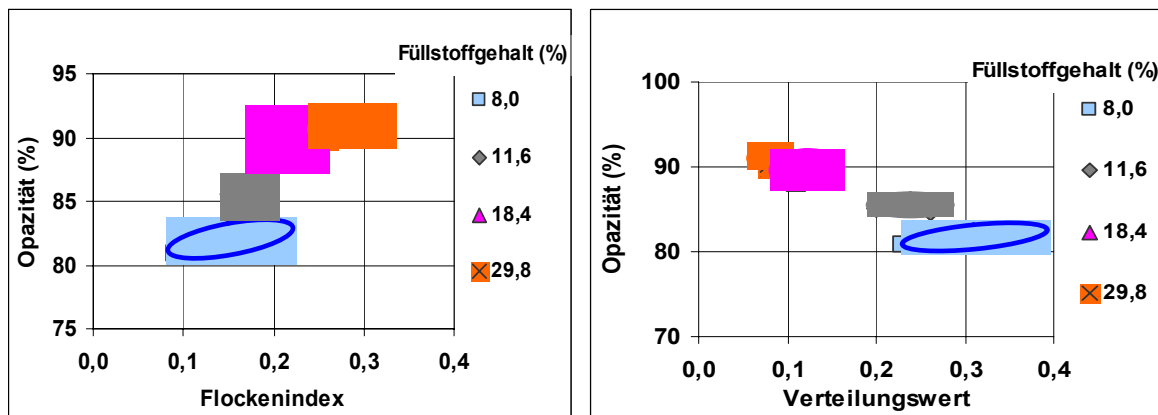


Abbildung 93: Zusammenhang zwischen Blatt-Opazität und Flockenindex (Suspension) bzw. Clustergrößen-Verteilungswert (Blatt)

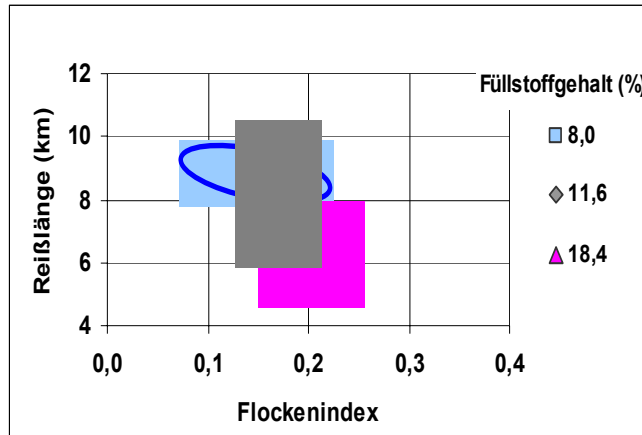


Abbildung 94: Zusammenhang zwischen Blatt-Reißlänge und Flockenindex der Suspension

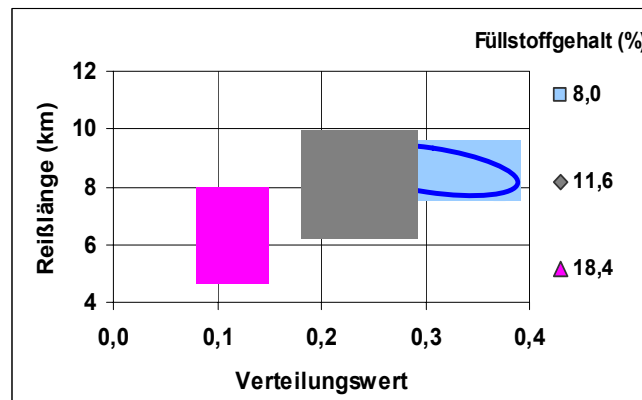


Abbildung 95: Zusammenhang zwischen Reißlänge und Verteilungswert im Blatt

An den Grafiken lässt sich ablesen, dass die Opazität bei gleichem Füllstoffniveau nur geringfügig ansteigt, wenn sich der Flockenindex erhöht und auch etwas zunimmt, wenn der Verteilungswert größer wird. Dies bedeutet, dass für Suspensionen, in denen das Flockungsniveau hoch ist, die Aufnahme des Füllstoffs in die Flocken nicht nur durchschnittlich größere Flocken erzeugt, sondern dass auch eine gleichmäßigere Füllstoffverteilung entsteht (allerdings unter verstärkter Bildung größerer Cluster siehe Abbildung 89 und sich unter diesen Bedingungen die Opazität des Papiers verringert).

Was die Reißlänge angeht, wird beobachtet, dass ein tendenziell zunehmender Wert für den Flockenindex zusammen mit kleinen Verteilungswerten dazu führt, dass die Reißlänge einen höheren Wert erreicht. Dies bedeutet, dass eine Zunahme des Flockungsniveaus entsprechend größere Flocken erzeugt, deren Füllstoffverteilung enger ist, und dass unter diesen Bedingungen die Werte für die Reißlänge verbessert werden. Im Gegensatz dazu führt eine Abnahme des Flockungsniveaus zusammen mit einer Zunahme des Verteilungswerts bzw. einer zunehmend gleichmäßigeren Füllstoffverteilung zu einer Verminderung der Reißlänge.

Um den Zusammenhang zu illustrieren, der sich zwischen dem Füllstoffgehalt, der Füllstoffverteilung und der Flockengröße ergibt, wurde das folgende Diagramm angefertigt (siehe Abbildung 96).

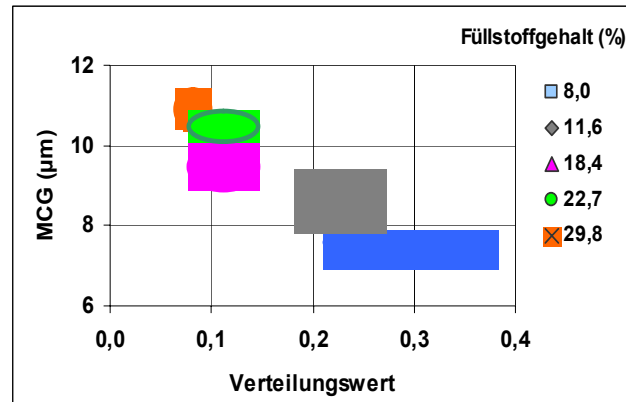


Abbildung 96: Zusammenhang zwischen Füllstoffgehalt, MCG und Verteilungswert

4.6.3 Modelle zur Erklärung des Einflusses der Füllstoffverteilung auf die optischen und mechanischen Eigenschaften

Auf der Basis der bisher experimentell gefundenen Resultate und unter Berücksichtigung der Wirkung, die die verschiedenen Retentionsadditive auf die Art der Füllstoffverteilung

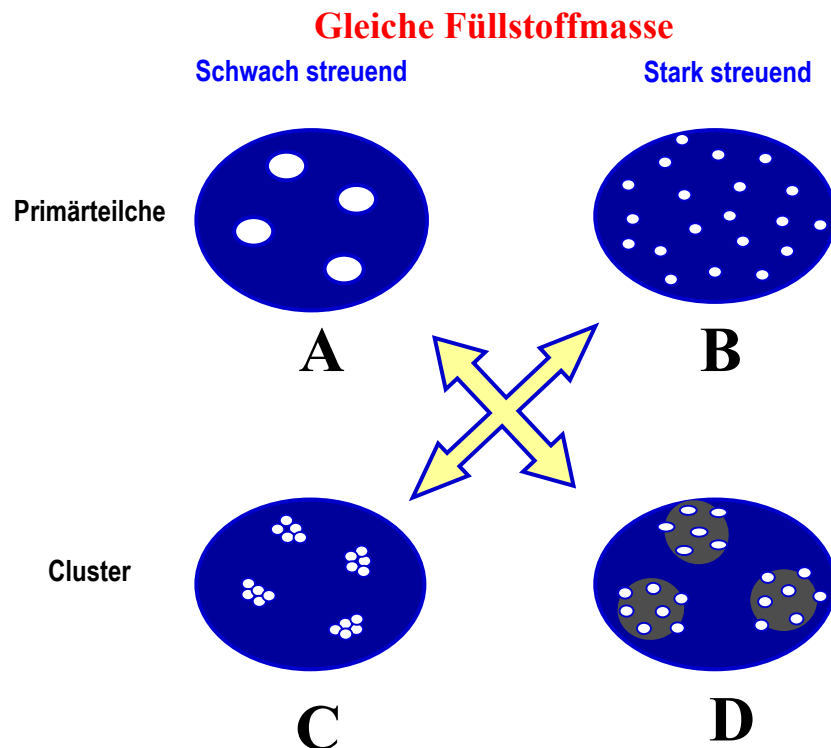


Abbildung 97: Modell zur Erklärung des Einflusses der Füllstoffverteilung auf die optischen Eigenschaften

Die erste Überlegung für dieses Modell geht von einer experimentellen Tatsache aus: bei gleichem Füllstoffgehalt im Blatt wurden Unterschiede in den mechanischen (Reißlänge)

und optischen Eigenschaften (Opazität oder Weißgrad) gefunden. Ausgehend von diesem Punkt, und wenn man beachtet, dass es der Füllstoff ist, der aufgrund seiner Größe, der Art seiner Fixierung und seiner Verteilung auf dem Blatt direkt oder indirekt für diese Papiereigenschaften verantwortlich ist, müssen diese Füllstoffeigenschaften im Modell berücksichtigt werden.

Eine zweite Überlegung für das Modell berücksichtigt, dass für seine grafische Darstellung die mittlere Größe der gebildeten Cluster benutzt wird. Mit anderen Worten: die Primär-Teilchengrößenverteilung des Füllstoffes bleibt unberücksichtigt.

Im ersten Modellfall wird der Einfluss der Füllstoffpartikel betrachtet, die sich direkt mit dem Fasernetz verbinden: wenn diese Primärpartikel nicht aggregieren und wenn ihre räumliche Verteilung heterogen ist, nimmt die spezifische Streuwirkung zu und mit ihr die Werte für die optischen Schlüssel-Eigenschaften. Außerdem wird die Festigkeit stark beeinträchtigt, da die Faser-Faser-Bindung durch die Art der Füllstoffverteilung gestört wird. In der

Abbildung 97 wird der eben beschriebene Fall B mit „Primärteilchen, stark streuend“ bezeichnet.

Ein anderer Fall ergibt sich, wenn die Füllstoffpartikel dazu tendieren, untereinander Aggregate zu bilden, die die mittlere Größe der Partikel erhöhen. Unter diesen Bedingungen nimmt die spezifische optische Streuwirkung ab und bewirkt dadurch eine Abnahme bei den Werten der optischen Eigenschaften. Die mechanischen Eigenschaften verbessern sich jedoch relativ, da die Füllstoffaggregate größer werden und damit deren Zahl sinkt und die Gesamtanzahl der Faser-Faser-Bindung weniger erniedrigt wird. In der Abbildung 97 entspricht dieser Fall dem mit C: „Primärteilchenaggregate oder Clusterung“. Stabile Füllstoffcluster unterscheiden sich physikalisch praktisch nicht von sehr großen Füllstoff-Primärteilchen (Fall A: „Primärteilchen schwach streuend“ bezeichnet).

Fall B setzt voraus, dass eine niedrige Affinität zwischen dem Retentionsadditiv und dem Füllstoff in der Papierstoffsuspension besteht. Andernfalls würde die Interaktion zwischen den Füllstoffprimärpartikeln spürbar beeinträchtigt, da sie vom Retentionsadditiv absorbiert und in die Flockenbildung mit einbezogen würden.

Darüber hinaus untersucht das Modell die Fälle, in denen das Retentionsadditiv intensiv mit dem Füllstoff und den Fasern interagiert und dabei Flocken oder Cluster bildet. Das erste Modell, das für diese Art der Interaktion zu betrachten ist, behandelt den Fall einer starken Affinität zwischen dem Additiv, dem Füllstoff und den Fasern, die die Bildung von mittleren bis großen Flocken bewirkt, die wiederum untereinander interagieren und dabei Cluster bilden. Die Füllstoffverteilung ist eng und die optischen Eigenschaften erreichen nicht so hohe Werte, da die Streuwirkung wegen der großen Cluster beeinträchtigt wird. Außerdem werden die mechanischen Eigenschaften weniger vermindert, da der Füllstoff lokalisiert bleibt und nicht bei der Faser-Faser-Bindung stört. In der Abbildung 97 entspricht dieser Fall dem mit C: „Cluster schwach streuend“ bezeichneten.

Das letzte Modell beschreibt eine mittelstarke Interaktion zwischen dem Additiv, der Faser und dem Füllstoff. Wie im vorherigen Modell gibt es ebenfalls Clusterbildung, diese unterscheidet sich jedoch dadurch, dass deren Verteilung breiter ist. Das Cluster bildet sich, aber der Abstand zwischen den Flocken, aus denen es besteht, ist größer und dies bewirkt

eine breite Füllstoffverteilung, die die optischen Eigenschaften relativ begünstigt, indem sie die Streuwirkung erhöht. Die mechanischen Eigenschaften hingegen können sich verschlechtern, wenn die Ausdehnung der Cluster dazu führt, dass der Füllstoff die Faser-Faser-Bindung stört. In der Abbildung 97 entspricht dieser Fall dem mit D: „Cluster stark streuend“ benannten. Die Bildung eines Modells, welches die Füllstoffverteilung in Abhängigkeit von der Art der Füllstoffassoziation beschreibt, ermöglicht es, eine Reihe von Phänomenen besser zu verstehen, die bei der Blattbildung passieren. Der nächste Schritt ist die experimentelle Verifikation des vorgeschlagenen Modells. Dieser letzte Aspekt wird im folgenden Abschnitt ausgeführt.

4.6.4 Experimentelle Verifikation des vorgeschlagenen Modells für die Füllstoffverteilung in der Papieroberfläche

Um das vorgeschlagene Modell zu verifizieren, das den Einfluss der Füllstoffverteilung auf die optischen und mechanischen Eigenschaften in Papieroberfläche erklärt, wurde eine Reihe von Retentionssystemen untersucht, die auf der Grundlage der gefundenen experimentellen Eigenschaften jedes Additivs ausgewählt wurden. Ausgehend von den experimentellen Kenntnissen, die die vorliegende Arbeit erbracht hat, und die Affinitätsbedingungen zwischen der Faser und dem Füllstoff berücksichtigend, die jedes Retentionsadditiv hat, wurden die folgenden Systeme vorgeschlagen, um das Modell zu verifizieren:

CPEI: Dieses Additiv zeigt starke Interaktionen mit der Faser, während die Bindung mit dem Füllstoff nicht so stark ist. Im Laufe dieser Arbeit wurde beobachtet, dass man kleine Füllstoffflocken im Blatt erhält, was zeigt, dass der Füllstoff wenig Neigung zeigt, mittels CPEI Cluster zu bilden. Dieses Phänomen könnte der Instabilität der Flocken in der Suspension zugeschrieben werden, jedenfalls erlaubt der Einsatz von CPEI, Blätter zu erzeugen, die niedrige Mengen Füllstoffaggregate oder Cluster enthalten. Die Eigenschaften dieses Systems repräsentieren ein Modell, dessen Streuwirkung dem Fall B entspricht.

CSTK: Dieses Trockenfestigkeitsmittel beeinflusst die Retention und die Füllstoffverteilung, indem es sich wie ein Retentionsadditiv mit geringer Affinität verhält. Die Experimente zeigten, dass dieses Hilfsmittel eine hohe Affinität zu den Fasern besitzt, die mit der bestehenden Beziehung zwischen Füllstoff und Fasern konkurriert. Außerdem wurde gefunden, dass bei Stärkeüberschuss und minimalen Füllstoffmengen die Bildung von Füllstoffflocken begünstigt wird und die Flockengröße zunimmt. Analoges passiert, wenn stattdessen ein Füllstoffüberschuss in Verbindung mit minimalen Mengen CSTK vorliegt. Wenn auch die Wirkung dieser beiden Fälle ähnlich ist, kann man davon ausgehen, dass die Fasern gebundenen Füllstoffflocken sich stark in ihrer inneren Struktur unterscheiden.





Da bei diesem Additiv die Affinität sowohl zur Faser als auch zum Füllstoff stark ist, kann es für die Herstellung von Blättern mit einem hohen Anteil an Füllstoffaggregaten ohne zusätzliches Polymer benutzt werden. Dieses System ist geeignet, um die Füllstoffverteilung des Typs C oder D aus dem Modell zu verifizieren.

CPAM: Im Laufe dieser Arbeit wurde deutlich, dass dieses Additiv eine hohe Affinität zu Fasern- und Füllstoff besitzt und zur Bildung von großen Füllstoffflocken mit einer mittleren Größe von ca. 12 μm führt. Wegen seiner starken Interaktion mit dem Füllstoff und der Faser, kann erwartet werden, dass diese zur Bildung von Clustern führt, die - entsprechend der Bedingungen bei der Herstellung der Blätter - eine Füllstoffverteilung begünstigt, wie sie dem Typ C oder D des Modells entspricht.

Mehr-Komponenten-Systeme: Diese Systeme, die aus einer Mischung von CPAM, CPEI und CSTK bestehen, statten die Papierstoffsuspension mit speziellen Eigenschaften aus: die Art der Affinität zwischen Additiv, Faser und Füllstoff variiert. Da das System CPAM enthält, kann man annehmen, dass es eine hohe Affinität zur Flockenbildung zeigt; weil es CSTK enthält, sollte die Bildung von Füllstoffaggregaten begünstigt werden; während das CPEI sich vorzugsweise mit der Faser oder dem Feinstoff verbindet. In der Papierstoffsuspension mit diesem Retentionssystem sollte man eine starke Flockenbildung erwarten, da bei einer hohen Verfügbarkeit von Füllstoffaggregaten und Faserflocken sich klar definierte Cluster bilden sollten. Der Einsatz dieses Drei-Komponenten-Systems sollte also zu einer Füllstoffverteilung entsprechend dem Typ D des Modells führen.

Damit der Einfluss der Füllstoffverteilung auf die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers isoliert beurteilt werden kann, muss beachtet werden, dass der Füllstoffgehalt der mit Hilfe der verschiedenen Retentionssystemen hergestellten Blätter die gleichen Werte aufweist. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden bei diesen Versuchen die verwendeten Additivkonzentrationen sowie die eingesetzten Calciumcarbonatmenge variiert. Die erhaltenen Werte sowie die Papiereigenschaften und die Zusammensetzung der Blättern sind in der Tabelle 14 enthalten.

Tabelle 14: Zusammensetzung der Blätter und Papierstoffsuspensionen, die für die experimentelle Verifikation des Modells zur Füllstoffverteilung auf der Papieroberfläche vorgeschlagen wurden

Fall	Modell	Eingesetzte Additive	Eingesetztes CaCO ₃ (%)	Füllstoffgehalt (%)	MCG (µm)	Flockenindex	Verteilungswert	Verbesserung der Opazität (%)	Änderung der Reißlänge (%)	Entwässerungsdifferenz (%)	Sedimentationsendvolumen (ml/g)	Zeta-Potenzial	Luftdurchlässigkeit (l/min)
B		0,25% CPEI	45	18,3	9,23	0,23	0,10	27	-42	21	196	-18,7	644
C		1,0 % CSTK	30	18,4	9,44	0,18	0,11	22	-23	15	168	-5,4	377
C		0,06% CPAM 0,25% CPEI 1,0 %CSTK	30	18,1	9,68	0,22	0,10	25	-16	10	172	+6,7	407
D		0,03 % CPAM	30	18,5	9,34	0,22	0,13	23	-35	25	196	-17,7	565

Ausgehend von den experimentellen Daten, die in der obigen Tabelle 7 präsentiert werden, kann die Gültigkeit des Modells diskutiert werden, indem die zu bewertenden Fälle in zwei Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe würde durch die Modelle B und C gebildet, die sich durch zwei Dinge gegenüber der zweiten Gruppe auszeichnen: den Überschuss an Primärpartikeln in den Blättern und die Art wie die Additive die Bildung von Füllstoffaggregaten begünstigen oder behindern. In dieser Gruppe werden die Retentionssysteme CSTK und CPEI betrachtet. Für die zweite Gruppe werden die Retentionssysteme mit CPAM und die Mehr-Komponenten-Systeme diskutiert. Diese Gruppe zeichnet sich durch Flocken- oder Clusterbildung aus und umfasst die Modelle C und D.

4.6.4.1 Experimentelle Verifikation des vorgeschlagenen Modells für die Füllstoffverteilung auf der Paperoberfläche: Fälle B und C

Wie man der Tabelle 14 für die mittels CSTK hergestellten Blätter entnehmen kann, veranlasst die erwartete Affinität der Stärke für den Füllstoff das System zur Bildung von Füllstoffaggregaten. Dieses Phänomen manifestiert sich in einer Erhöhung der mittleren Größe der Füllstoffaggregate. So wurde für die mittels CSTK hergestellten Blätter festgestellt, dass die MCG 9,44 μm ist, während im Fall der Blätter mit CPEI der Wert bei 9,23 liegt.

Es muss beachtet werden, dass die Werte des Flockenindex nicht vergleichbar sind, da die anfänglich eingesetzte Calciumcarbonatmenge in der Suspension variiert werden musste, um die Bedingung des gleichen Füllstoffgehalts in den mit verschiedenen Additiven hergestellten Blättern einzuhalten. Da es experimentell unmöglich ist, bei Suspensionen mit CPEI und 30% eingesetztem Calciumcarbonat Blätter mit einem Füllstoffgehalt von 18% zu erhalten, wurde der anfängliche Füllstoffinhalt bis auf 45% erhöht. Diese experimentelle Modifikation führt dazu, dass die erhaltenen Werte für den Flockenindex für die Suspensionen mit CPEI größer sind verglichen mit den Suspensionen, die CSTK und 30% eingesetztes Calciumcarbonat enthalten.

Die Ergebnisse für den Verteilungswert zeigen eine Differenz von 0,01 zwischen dem Wert für das System mit CSTK und dem System mit CPEI. Diese Differenz zeigt keinen signifikanten Unterschied in der Art und Weise an, wie sich der Füllstoff im Blatt verteilt.

Im Gegensatz dazu zeigen die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers signifikante Unterschiede, die das vorgeschlagene Modell unterstützen. So wird, entsprechend den Erwartungen für jedes Additiv, die Verbesserung in den optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers – bezogen auf ein Blatt, das unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde, jedoch ohne Additiv - und denselben Füllstoffgehalt aufweist von der Stärke CSTK und dem CPEI auf die folgende Weise beeinflusst:

Für die CSTK erreicht die Verbesserung in der Opazität einen Wert von 22%, welcher niedriger ist als der für das System mit CPEI von 27% trotz dem gleichen Füllstoffgehalt im Blatt. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen für ein System, dessen Füllstoffverteilung dem Modell C (Füllstoffaggregate) entspricht (für die CSTK) und dem Modell B (weitgehend isolierte Füllstoffpartikel) (für das CPEI). Nach dem Modell erwartet man, dass die größeren Füllstoffaggregate im Fall C eine relative Abnahme der Opazität bewirken verglichen mit dem Fall B. Die Ergebnisse für die Änderung der Reißlänge zeigen ein zur Verbesserung der Opazität entgegengesetztes Verhalten. Für die CSTK erreicht die Verminderung der Reißlänge Werte von 24%, während man im Fall

CPEI Werte von 42% erhält. Die gemessenen Werte unterstützen genau die Erwartungen für Systeme, die den Modellen C bzw. B entsprechen. Größere Füllstoffaggregate blockieren weniger Faseroberfläche und eröffnen mehr Möglichkeiten für die Faser-Faser-Bindung. Wenn diese Faser-Faser-Bindung durch die Bindung der Stärke mit der Faser verstärkt wird, erhält man ein Verhalten, das zum Fall C passt. Da das System mit CPEI andererseits kleinere Flocken enthält, erhöht sich damit die Kontaktoberfläche mit der Faser und die Festigkeit nimmt merklich ab. Ein solches Verhalten wurde für ein Modell vom Typ B erwartet.

Eine Untersuchung der Eigenschaften der Papierstoffsuspension mit dem Ziel, das vorgeschlagene Modell zu unterstützen, zeigt die folgenden Ergebnisse:

- Die Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit beträgt für die Suspensionen mit CPEI 21% während sie für das System mit CSTK 15% beträgt. Diese Differenz kann zum Teil mit den größeren Füllstoff-Aggregaten erklärt werden, die in den Suspensionen mit CSTK enthalten sind. Diese Größenzunahme behindert die Entwässerung wesentlich. Die kleinen Füllstoff-Aggregate bei CPEI bzw. die direkte Fixierung des Füllstoffs an der Faser andererseits erlauben eine schnelle Entwässerung.
- Der Kohäsionsgrad zwischen den Partikeln der Suspension, der indirekt über das Sedimentendvolumen abgeschätzt wurde, zeigt, dass im System mit CPEI die Suspension ein maximales Sedimentvolumen von 196 ml/g Zellstoff erreicht, mehr als im System mit CSTK, wo 168 ml/g Zellstoff gemessen wurden. Diese Daten zeigen, dass die Affinität der Faser-Aggregate untereinander im Fall der Papierstoffsuspensionen, die CPEI enthalten niedriger ist als in den Suspensionen mit CSTK.
- Eine weitere untersuchte Eigenschaft war der Wert des Zeta-Potenzials in der Papierstoffsuspension während der Blattbildung. Für die Suspensionen mit CSTK wurde ein Wert von $-5,4$ mV gemessen, während im System, das CPEI enthält, $-18,7$ mV gefunden wurden. Werte des Zeta-Potenzials die nahe beim Wert Null liegen findet man, wenn die diffuse Ladungsschicht sehr schwach ausgebildet ist und demzufolge die Aggregationstendenz der Partikel nach der DLVO Theorie entsprechend stark ausgeprägt ist. Hier zeigt sich, dass das System mit CSTK wegen seinem elektrostatischem Potenzial, das näher an der Neutralität liegt, eine größere Neigung zur Aggregatbildung besitzt, als die Suspensionen mit CPEI.
- Der letzte Teil der Prüfung des vorgeschlagenen Modells konzentrierte sich auf die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit der Blätter („Porosität“ nach der Bendtsen-Methode). Die gefundenen Ergebnisse zeigen: Für die mittels CSTK hergestellten Blätter ergab sich eine mittlere Luftdurchlässigkeit von 377 l/min, während der Wert bei Blättern, die CPEI enthalten 644 l/min betrug. Die bestimmten Werte weisen darauf hin, dass die Struktur der Blätter mit CPEI lockerer ist. Dies kann damit erklärt werden, dass die Füllstoffassoziate hier, nachdem sie im Schnitt kleiner sind, größere Lücken lassen. Außerdem kommen die verteilt auf der Faseroberfläche fixierten Füllstoffteilchen häufiger zwischen sich kreuzenden Fasern zu liegen und wirken so als Abstandhalter, wodurch eine lockerere Papierstruktur entsteht. Im Fall des CSTK

sind die Füllstoffassoziate im Schnitt größer und stellen dem Luftdurchfluss größeren Widerstand entgegen. Die Fasern werden stärker aneinander gebunden und es bildet sich eine dichtere Blattstruktur aus.

Betrachtet man die gemessenen Werte für die Eigenschaften der Suspensionen und der Blätter mit CSTK bzw. CPEI als Additive, so kann gefolgert werden, dass beim Herstellen der Blätter mit gleichem Füllstoffgehalt, die beiden Additive zu unterschiedlichen Typen der Füllstoffverteilung führen. Diese wirken auf die mechanischen und optischen Eigenschaften des Papiers. Diese Füllstoffverteilung kann durch das vorgeschlagene Modell beschrieben werden: Fall C bzw. D für die CSTK und Fall B für die CPEI.

4.6.4.2 Experimentelle Verifikation des vorgeschlagenen Modells für die Füllstoffverteilung auf der Papieroberfläche: Fälle C und D

Der Tabelle 14 kann für die mit Hilfe von CPAM hergestellten Blätter entnommen werden, dass die Affinität des Additivs sowohl mit dem Füllstoff als auch für die Fasern in der Suspension die Bildung von Flocken und Füllstoffaggregaten begünstigt. Dieses Phänomen spiegelt sich in einer Zunahme der mittleren Flockengröße wider.

Für die Blätter mit CPAM wurde für die MCG ein Wert von $9,34\text{ }\mu\text{m}$ gefunden, während im Fall der Blätter mit dem Mehr-Komponenten-Systemen $9,68\text{ }\mu\text{m}$ gemessen wurden. Diese Mittelwerte sind höher als beim Einsatz von Retentionssystemen wie CPEI ($9,23\text{ }\mu\text{m}$). Dies deutet darauf hin, dass bei Benutzung von CPAM und Mehr-Komponenten-Systemen die Neigung zur Bildung von großen Flocken und die nachfolgende Bildung von Clustern zunimmt. Ein solches Verhalten wurde für die Fälle C und D des Modells erwartet.

Die Werte des Flockenindex sind in diesem Fall vergleichbar, da die anfänglich in die Suspension eingesetzte Calciumcarbonatmenge (30%) für das CPAM und das Mehr-Komponenten-System gleich war. Die für den Flockenindex erhaltenen Werte für Suspensionen mit CPAM und Mehr-Komponenten-Systemen sind in beiden Fällen 0,22. Dies zeigt, dass die Tendenz zur Flockenbildung in beiden Systemen hoch ist, erlaubt es jedoch nicht, zwischen beiden Systemen zu unterscheiden.

Was den Verteilungswert der Füllstoffcluster im Blatt angeht, zeigen die Resultate einen Wert von 0,10 für das Mehr-Komponenten-System, während für das System mit CPAM 0,13 gemessen wurden. Dieser Unterschied zeigt eine Differenz in der Art und Weise an, wie sich der Füllstoff auf dem Blatt verteilt. Der niedrigere Verteilungswert für das Mehr-Komponenten-System deutet auf eine gleichmäßigere Verteilung hin, die auch mit großen Flocken zusammenhängt.

Im Gegensatz dazu zeigt der höhere Verteilungswert eine ungleichmäßigere Verteilung der Füllstoffe an. Anhand dieser Bestimmung kann die Füllstoffverteilung in den Blättern bei Anwesenheit eines Mehr-Komponenten-System eher als Ausprägung des Falles C betrachtet werden, während die Füllstoffverteilung bei Blättern mit CPAM etwas ausgeprägter den Fall D des Modells darstellt. Die mechanischen Eigenschaften des Papiers erlauben es, signifikante Unterschiede zu erhalten, die das vorgeschlagene Modell unterstützen.

Die Verbesserung der optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers, die im Vergleich zu einem Blatt errechnet wird, das unter den gleichen Bedingungen jedoch ohne

Additiv hergestellt wurde, wird im Fall des Mehr-Komponenten-Systemen bzw. CPAM folgendermaßen beeinflusst:

- Für das Mehr-Komponenten-System erreicht die Verbesserung der Opazität einen Wert von 25% und damit etwas mehr als beim System mit CPAM, bei dem 23% gemessen wurden – obwohl derselbe Füllstoffgehalt im Blatt enthalten war. Diese Ergebnisse zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Retentionssystemen. Man würde erwarten, dass bei einem System, dessen Füllstoffverteilung dem Fall C entspricht (also wie beim Mehr-Komponenten-System), die Opazität niedriger ausfällt als bei einem System, das dem Fall D entspricht. Die experimentellen Daten unterscheiden sich nur geringfügig und der Unterschied ist nur schwach signifikant.
- Die Ergebnisse der Reißlänge zeigen sich im Einklang mit dem vorgeschlagenen Modell. Für das Mehr-Komponenten-System beträgt die Verminderung 16%. Die Wirkung der Stärke allein wäre verantwortlich für eine Verbesserung der Reißlänge um ca. +11 %. Damit bewirken die im Mehrkomponentensystem enthaltenen Polymeradditive eine Gesamtverminderung um ca. 27%. CPAM allein führt dagegen zu einer Verminderung um ca. 35%. Die gefundenen Werte entsprechen den Erwartungen für Systeme, die den Fällen C bzw. D des Modells entsprechen. Größere Flocken und die anschließende Clusterbildung begünstigen eine bessere Faser-Faser-Bindung und wenn dieses Verhalten von der Verstärkung der Bindung mit der Verbindung zwischen Stärke und Faser begleitet wird, ergibt sich ein Bild, das eher dem Fall C (für Mehr-Komponenten-Systeme) entspricht. Das System mit CPAM seinerseits enthält Flocken und Cluster mit einer breiten Verteilung und somit erhöht sich die Kontaktfläche des Füllstoffs mit der Faser und führt zu einer merklichen Abnahme der Festigkeit durch die Unterbrechung der Faser-Faser-Bindung. Dieses Verhalten würde man für den Modellfall D erwarten.

Die Untersuchungen zur Überprüfung des vorgeschlagenen Modells über die Art der Clusterbildung und deren Einfluss auf die Eigenschaften der Papierstoffsuspensionen, zeigen:

- Die Erhöhung der Entwässerungsbeschleunigung für die Suspensionen, die Mehr-Komponenten-Systeme enthalten, beträgt 10%, während sie für das System mit CPAM 25% beträgt. Diesen Unterschied kann man teilweise mit den größeren Zellstoffflocken im Falle der Mehr-Komponenten-Systeme erklären. Zum anderen Teil kann man die Differenz mit der Art, wie die Zellstoffflocken in der Suspension interagieren, in Zusammenhang bringen. Die Größenzunahme der Zellstoffflocken behindert die Entwässerung wesentlich, während die Art die dichtere Flockenbildung bei CPAM eine schnelle Entwässerung erlaubt. Der Kohäsionsgrad zwischen den Partikeln in der Suspension, der indirekt über das maximale Sedimentationsvolumen ermittelt wurde, zeigt, dass im Mehr-Komponenten-System die Suspension ein maximales Sedimentationsvolumen von 172 ml/g Zellstoff erreicht, niedriger als im Fall CPAM, wo es bei 196 ml/g Zellstoff liegt. Diese Daten zeigen, dass die Affinität der Flocken untereinander im Fall der Suspensionen mit Mehr-Komponenten-Systemen höher ist als in Suspensionen nur mit CPAM.

- Für den Wert des Zeta-Potenzials in den Papierstoffsuspensionen während der Blattbildung wurde bei den Suspensionen mit Mehr-Komponenten-Systemen ein Wert von +6,7 gemessen, während im System mit CPAM –17,7 gefunden wurde. Hier zeigt sich, dass das System mit einem Mehr-Komponenten-System wegen seines geringen elektrostatischen Potentials, dazu neigt, stabilere Aggregate zu bilden als die Suspensionen mit CPAM.
- Der letzte Teil der Überprüfung des vorgeschlagenen Modells hinsichtlich der Aggregationsformen C und D stützt sich auf die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit. Die gefunden Resultate zeigen: Für die Blätter, die mit einem Mehr-Komponenten-System hergestellt worden waren, wurde eine mittlere Luftdurchlässigkeit von 407 l/min gefunden, während für die Blätter mit CPAM ein Wert von 565 l/min gemessen wurde. Diese Werte deuten darauf hin, dass die Porosität in den Blättern mit CPAM höher ist, was damit erklärt werden kann, dass die Füllstoffaggregate größere Lücken im Fasernetz lassen, da sie ungleichmäßiger im Blatt verteilt sind. Im Unterschied dazu sind bei den Mehr-Komponenten-Systemen, die im Schnitt zu größeren Füllstoffaggregaten führen und mehr Volumen im Fasernetz einnehmen, die Netzporen durch stärker Füllstoffaggregate verstopft.

Betrachtet man die gemessenen Werte für die Eigenschaften der Suspensionen und der Blätter mit Mehr-Komponenten-System bzw. CPAM als Retentionssystem, so kann also ebenfalls gefolgert werden, dass beim Herstellen der Blätter mit gleichem Füllstoffgehalt, die beiden Retentionssysteme zu unterschiedlichen Typen der Füllstoffverteilung führen. Diese wirken sich auf die mechanischen und optischen Eigenschaften des Papiers aus. Die daraus erschlossene Füllstoffverteilung kann durch das vorgeschlagene Modell beschrieben werden: Fall C für die Mehr-Komponenten-Systeme und Fall D für das Retentionssystem CPAM.

4.7 Einfluss der wirksame Oberflächenladung (Zeta-Potenzial) als entscheidender Faktor in der Flockung

Die Ladungsdichte und die Menge der zugegebenen Polymere beeinflusst das Zeta-Potenzial. Dieses hängt von der Oberflächenladung der gelösten und suspendierten Partikel und den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Partikeln des Füllstoffs und der Cellulose bzw. Faser ab. Dieses Phänomen beeinflusst die Entwicklung der Flockenbildung und wirkt sich auf die Größe der Flocken (bzw. Cluster) aus, die aus dem Polymer und den Füllstoffen gebildet werden.

Um einen Wert für die Größe der Flocke zu bestimmen, die aus der Bindung zwischen Füllstoff-Polymer und Feinstoff hervorgeht, wurde die Flockung in der Suspension mit der FBRM-Methode verfolgt. Ausgehend von diesen Daten wurden die Durchschnittswerte für die Partikelzahl in der Suspension für Partikel zwischen 1 und 15 µm folgendermaßen ermittelt:

Cluster Index = Mittelwert der gemessene Partikelanzahl zwischen 1-15 µm Partikelgröße

Diese Definition beruht auf der Annahme, dass die Teilchen vom Clustertyp nur primäre und sekundäre Aggregate der Füllstoffe untereinander oder mit dem Polymer umfassen.

Wenn man außerdem noch in Betracht zieht, dass für die gesamte experimentelle Arbeit die GCC einer Partikelgrößenspanne zwischen 2 und 10 μm benutzt wurde, ist zu erwarten, dass die Primärassoziate von Füllstoffpartikeln und Polymeren eine Größe von höchstens 20 μm aufweisen. Das folgende Säulendiagramm zeigt, wie der Index der Clusterbildung durch die Konzentration des Polymers beeinflusst wird, welches als Retentionshilfsmittel in der Blattherstellung Verwendung findet (siehe Abbildung 98).

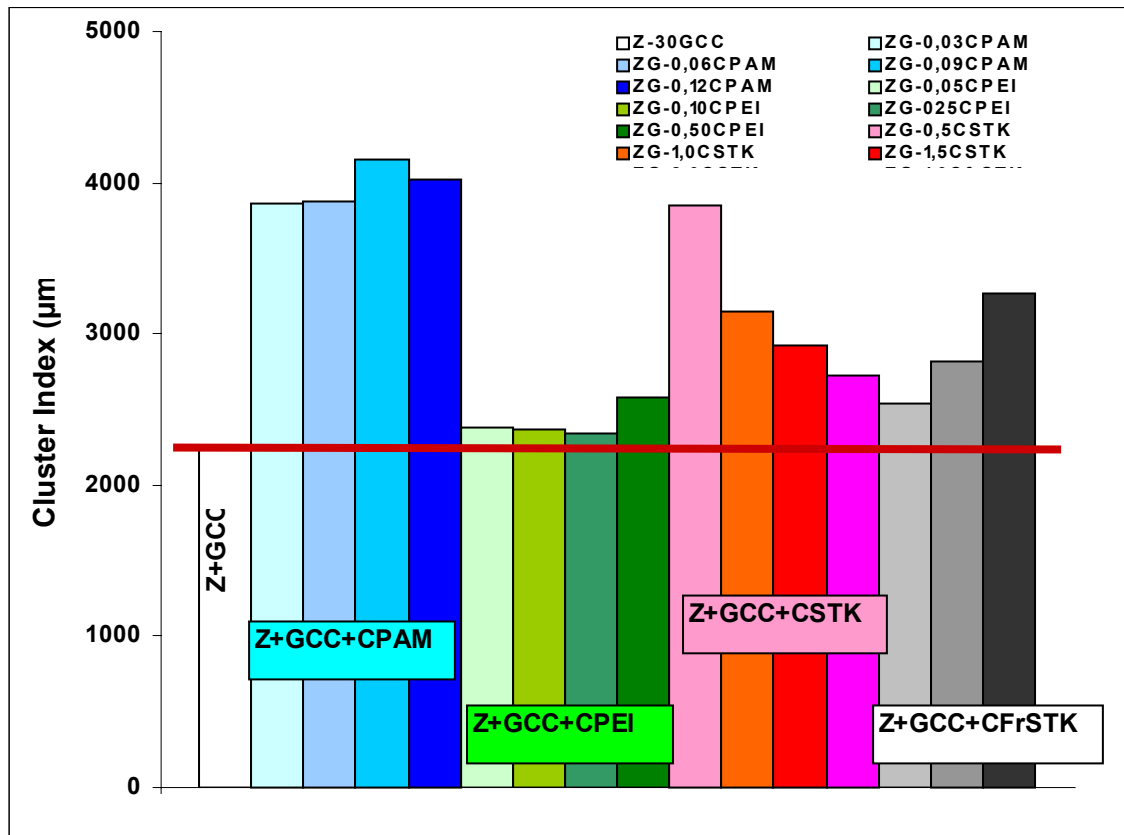


Abbildung 98: Cluster-Index für verschiedene Retentions-Systeme

Die rote Line zeigt zum Vergleich den Wert des Cluster-Index, der sich ergibt, wenn zu den Fasern lediglich Füllstoff zugegeben wird. Wie oben bereits erwähnt, erzeugt die Flockenbildung mit CPAM große Flocken. Die hier ermittelten Daten erlauben nun, diese Information zu vervollständigen: da der Cluster Index ja die primären Verbindungen zwischen den Füllstoffpartikeln repräsentiert, macht er deutlich, dass sich mit CPAM zunächst Primärcluster und aus diesen voluminösen Flocken aufbauen. Bei CPEI bilden sich dagegen kaum Primärfüllstoffcluster. Hier überwiegt, wie man aus den anderen Ergebnissen ableiten kann, die Wechselwirkung mit den Zellstoff-Fasern.

Ein interessanter Effekt zeigt sich für die Stärken: bei niedrigen Konzentrationen erhöhen die normalen kationischen Stärken die primären Cluster-Bildungen, während bei hohen Konzentrationen die Zahl von Partikeln einer Größe 1- 15 μm abnimmt.

Die Diskussion bezüglich des CFrSTK kann nicht vertieft geführt werden, da die Daten der FBRM für dieses Additiv nicht vertrauenswürdig sind. Es gibt Interferenzen bei der Bestimmung der unlöslichen Partikel der CFrSTK und des GCC. Trotzdem kann man feststellen, dass durch die fragmentierte Stärke weniger Primärcluster gebildet werden als

durch die normale kationische Stärke.

Außerdem wurde der Cluster-Index für jedes Retentionssystem in Abhängigkeit vom Zeta-Potenzial der Suspension untersucht. Das folgende Diagramm zeigt die Daten (Abbildung 99):

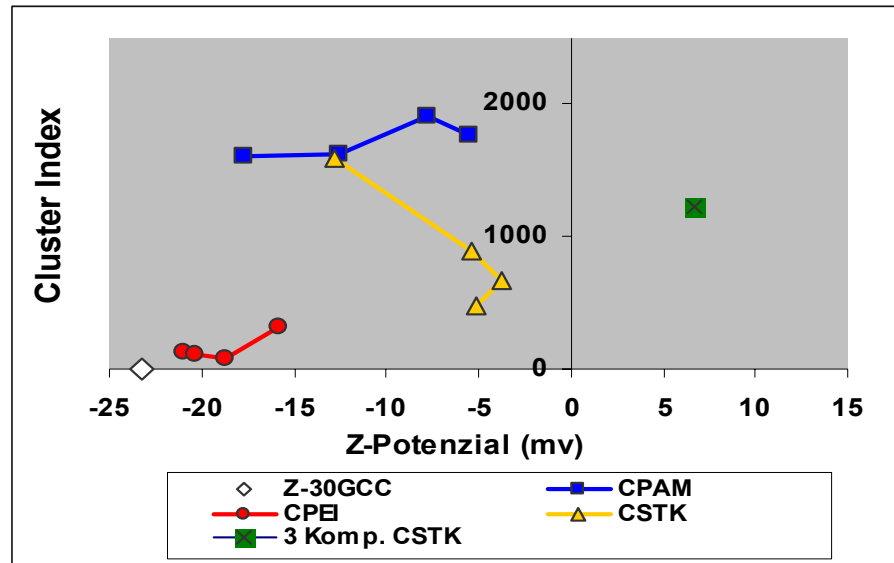


Abbildung 99 : Beziehung zwischen Zeta-Potenzial und Cluster-Index bei verschiedenen Retentions-Systemen

Dem Diagramm kann man entnehmen, dass der Cluster-Index bei einem insgesamt negativen Zeta-Potenzial sein Maximum erreicht. Eine Ausnahme stellt das System mit 3-Komponenten mit CSTK dar, welches durch die kationische Ladungen von CPAM, CPEI und der Stärke eine positive Gesamtladung erhält.

Auf die optische Wirkung des Füllstoffs hat dies allerdings keinen sehr großen Einfluss. Der eingeschlossene Füllstoff streut ähnlich wie der adsorbierte.

Es wurde beobachtet, dass Werte für die optischen Eigenschaften der Blätter wie die Opazität nicht um mehr als 2% in Systemen mit CPAM oder CPEI variieren. Dies wurde bei einer Reihe von Konzentrationen zwischen 0,03% - 0,12% und 0,05% - 0,25% untersucht.

4.7.1 Beitrag des Füllstoffs zum Zeta-Potenzial

Das wirksame Zeta-Potenzial hängt von der Ladung ab, die mit den Fasern, Füllstoffteilchen und den chemischen Additiven in das System eingebracht wurde. Allerdings ergibt sich die wirksame Ladung keineswegs einfach als Summe der eingebrachten Ladungen.

Man sollte erwarten, dass sich das Zeta-Potenzial erheblich verändert, sobald Füllstoff zu einer Faserstoffsuspension hinzugegeben wird. Experimentell wurde jedoch herausgefunden, dass die Änderung lediglich -3 mV (bzw. 1,5%) beträgt, insignifikant angesichts der Ladung des GCC. Die folgende Abbildung 100 zeigt die im Experiment gefundenen Daten:

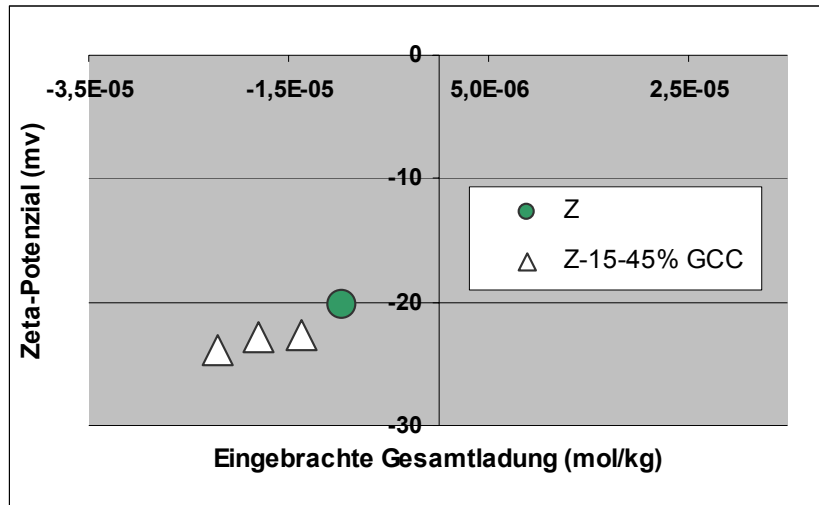


Abbildung 100: Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung und dem sich einstellenden Zeta-Potenzial bei Zellstoff und Zellstoff+Calciumcarbonat.

Die Füllstoffladung trägt wenig zum wirksamen Zeta-Potenzial bei, möglicherweise aufgrund der Abschirmung des Füllstoffs. Das Zeta-Potenzial von Füllstoff und Zellstoff ist nicht additiv. Sowohl Zellstoff als auch der Füllstoff hat eine negative Oberflächenladung. Der Grund ist, dass in einer Suspension, die sowohl Zellstoff als auch Füllstoff enthält, nur mehr ein Teil der Ladung nach außen wirkt. So dass man annehmen muss, dass die Füllstoffe durch die Faser quasi abgeschirmt werden, sei es dass der Füllstoff teilweise ins Lumen der Fasern eindringt, oder dass er im Fibrillenpelz eingeschlossen ist. Dieses Phänomen der Abschirmung könnte die Tatsache erklären, dass verschiedene Zugabereihenfolgen der Additive verschiedene Flockenbildungstypen auslösen, welche ihrerseits zu verschiedenen Flockengrößen und Blättern mit unterschiedlichen mechanischen und optischen Eigenschaften führen.

4.7.2 Beitrag der Retentionsadditive (CPAM und CPEI) zum Zeta-Potenzial

In der folgenden Abbildung 101 kann man ablesen, wie eine Reihe von Konzentrationen zwischen 0,03% und 0,12% für CPAM und 0,05% - 0,25% für CPEI bei verschiedenen Dosierungen von GCC, das wirksame Zeta-Potenzial in Abhängigkeit von der eingebrachten Gesamtladung beeinflussen.

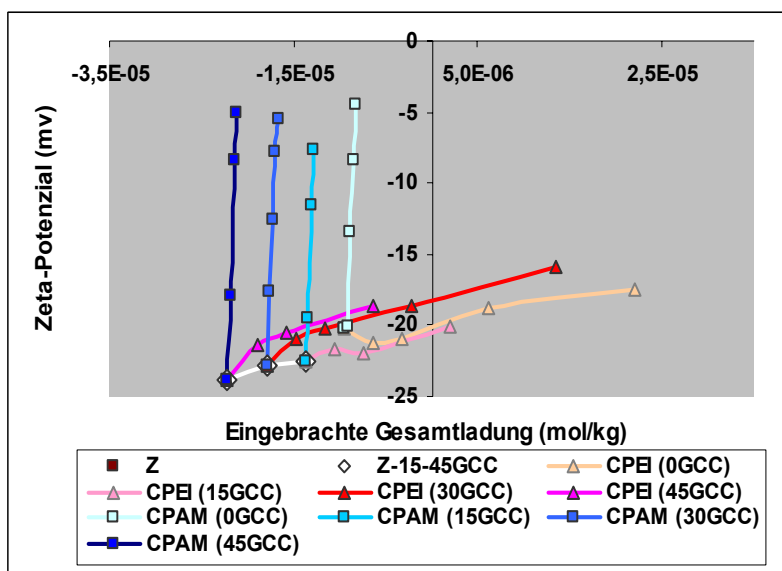


Abbildung 101: Zusammenhang zwischen der eingebrachten Gesamtladung und dem Zeta-Potenzial für unterschiedliche Retentionsmittel

Bei allen Konzentrationen von GCC, die der Suspension zugegeben wurden, ergibt sich, dass eine minimale Veränderung in der Konzentration des CPAM das Zeta-Potenzial drastisch erhöht. Dies zeigt, dass die Molekülketten in diesem Fall sehr locker adsorbiert werden und erheblich über die elektrostatische Doppelschicht hinaus ragen. Diese Beobachtungen passen zur Flockenbildung nach dem Mechanismus der Brückenbildung. Nur Bindungen diesen Typs können schnell die Doppelschicht mit minimalen Variationen in der Konzentration des Polymers überwinden. Auf diese Weise ändert sich das Zeta-Potenzial sehr stark, ohne dass die Polymerkonzentration und die Gesamtladung wesentlich verändert wurden.

Diese elektrochemischen Phänomene stützen ebenfalls das postulierte Modell für die Flockenbildung in Papierstoffsuspensionen mit dem Polymer CPAM. Die Tatsache, dass hier die Füllstoffkonzentration in der Suspension kein entscheidender Faktor für das Verhalten des Zeta-Potenzials ist, zeigt, dass in den Papierstoffsuspensionen die Natur des Additivs den Flockenbildungstyp grundlegend steuert.

Andererseits wirkt sich die durch CPEI eingebrachte Ladung nur wenig auf die wirksame Oberflächenladung aus, was dafür spricht, dass die Makromoleküle in diesem Fall sehr eng an die Faser gebunden werden und kaum über die immobilisierte Ionenschicht hinausreichen. Diese Daten stimmen mit den Flockenbildungsmodellen des Patchwork-Typs überein, bei denen auch große Variationen in der Konzentration des Polyelektrolyten das Zeta-Potenzial nur leicht verändern.

Dies zeigt, dass die räumliche Konfiguration des Polymers auf dem Partikel kompakter bzw. flacher sein muss. Das Patchwork-Flockenbildungsmodell wird für CPEI zusätzlich durch die Tatsache gestützt, dass in diesen Systemen Flocken geringer Größe – MCG um 8 μm – gefunden werden.

4.7.3 Beitrag der Stärken (CSTK und CFrSTK) zum Wert des Zeta-Potenzials

Die Wirkung der kationischen Stärken CSTK und CFrSTK auf das Zeta-Potenzial bei unterschiedlichen GCC Konzentrationen in Abhängigkeit von der eingebrachten Gesamtladung zeigt die folgende

Abbildung 102 :

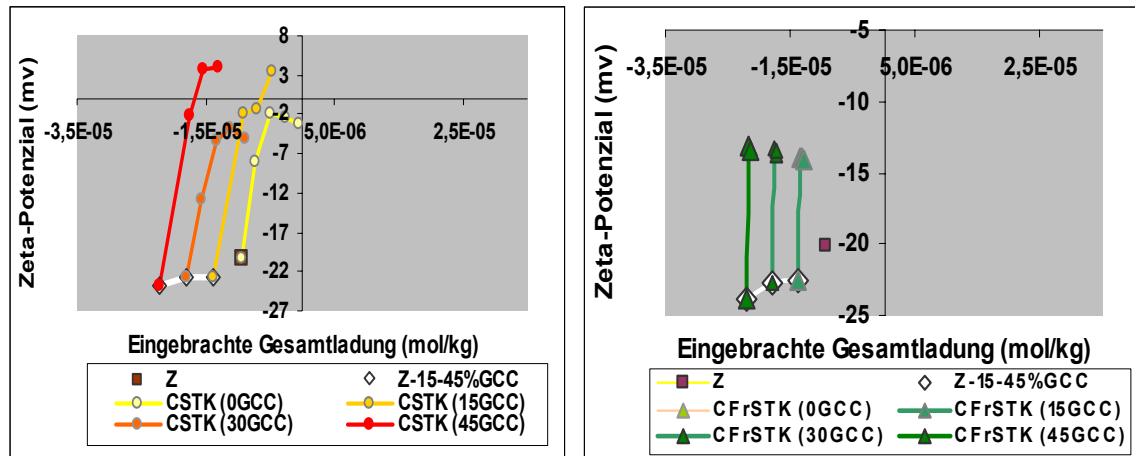


Abbildung 102: Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung und dem Zeta-Potenzial für Systeme mit den Stärken CSTK und CFrSTK

Die Konzentrationen für beide Stärken variierten zwischen 0,5% und 2,5%. Der Grafik kann entnommen werden, dass für das System mit CSTK eine Erhöhung des zugegebenen GCC eine Tendenz zur Erhöhung des Zeta-Potenzials bewirkt, obwohl GCC allein ein negatives Zeta-Potential aufweist. Für die Systeme, die CFrSTK enthalten, wird dagegen kein signifikanter Effekt des GCC beobachtet.

Die Daten zeigen also, dass eine Abhängigkeit des Zeta-Potenzials vom GCC-Gehalt für die Systeme mit CSTK besteht. Diese Tatsache wird indirekt auch durch die Messung der Flockengröße auf dem Blatt mit CSTK bestätigt. Es wurde nämlich beobachtet, dass die MCG in Abhängigkeit von der verfügbaren GCC Konzentration zunimmt.

Man kann feststellen, dass in Systemen mit CSTK ein Flockenbildungstyp auftritt, der bei niedrigen GCC Konzentrationen von der Menge der vorhandenen CSTK dominiert wird und demjenigen ähnelt, der sich bei der Verwendung von CPAM ausbildet.

Bei hohen GCC Konzentrationen stört die Füllstoffmenge in der Suspension, so dass – obwohl derselbe Flockungstyp auftritt (dasselbe Verhalten des Zeta-Potenzials) – die GCC Menge die Möglichkeit der Bildung von weiteren Flocken blockiert und deren Anzahl abnimmt, wie es die Versuche mit der FBRM-Methode und der Lichtdurchlässigkeit zeigen.

Bei der CFrSTK mit niedriger spezifischer Ladung wurde beobachtet, dass schon eine geringe Zugabe das Zeta-Potential wesentlich erhöht, dass aber eine weitere Erhöhung der Konzentration weder eine signifikante Variation der Gesamtladung des Systems bewirkt noch einen nennenswerten Einfluss auf das Zeta-Potenzial ausübt. Dies kann als Hinweis verstanden werden, dass die CFrSTK zunächst die negative Ladung des Füllstoffs teilweise abschirmt, eine weitere Zugabe aber nicht mehr in dieser Hinsicht wirkt.

Bei allen Systemen mit CFrSTK existiert ein starker Einfluss des Füllstoffgehaltes in der

Suspension. Das besondere Verhalten der fragmentierten Stärke kann mit deren partikulärer Struktur erklärt werden. Gemessen wird hier nicht nur im Wesentlichen die Veränderung des Zeta-Potenzials der Fasern durch adsorbierte Additive und angelagerte Füllstoffe, sondern auch das eigene positive Zeta-Potenzial der Stärketeilchen, an denen sich negativ geladener Füllstoff anlagert.

Abschließend und im Vergleich mit den vorherigen Analysen für CPAM und CPEI kann festgehalten werden, dass die kationischen Stärken hier ein besonderes Verhalten zeigen, das sich von den beiden synthetischen Additiven deutlich unterscheidet.

4.7.4 Beitrag der Drei-Komponenten-Systeme mit CSTK und CFrSTK zum Wert des Zeta-Potenzials

Bei einem Mehrkomponentensystem ist es sehr schwierig, herauszufinden, welchen Einfluss welches Additiv auf das Zeta-Potenzial hat. In dieser Arbeit wurde jedoch der Effekt untersucht, der sich für den Wert des Zeta-Potenzials ergibt, wenn die Additive zusammen agieren. Dafür wurden Systeme ausgesucht, deren Additivkonzentrationen typische Konzentrationen für die Papierherstellung repräsentieren, wobei das Zeta-Potenzial der Suspension gemessen und die eingebrachte Gesamtladung berechnet wurde. Die Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung 103:

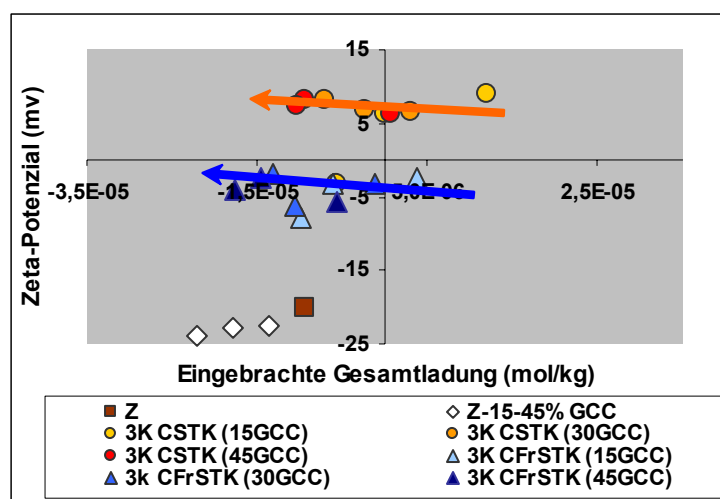


Abbildung 103: Beziehung zwischen der eingebrachten Gesamtladung und dem Zeta-Potenzial für 3-Komponenten-Systeme mit CSTK und CFrSTK (Pfeile geben zunehmenden Füllstoffgehalt an)

Für alle hier analysierten Systeme (3-Komponenten mit CFrSTK und mit CSTK) ergibt sich eine geringe Variation des Zeta-Potenzials, die es zunächst nicht erlaubt, die Daten mit einem bestimmten Flockenbildungsmodell zu korrelieren. Das Verhalten ist in diesen Fällen ähnlich wie bei den Systemen mit fragmentierter Stärke als alleinigem Additiv. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass hier ebenfalls neben den Faser-Additiv-Flocken, auch die Additiv-Additiv-Flocken einen hohen Beitrag zum gemessenen Zeta-Potenzial liefern.

Wir können bei beiden Systemen die allgemeine Tendenz beobachten, niedrigere Werte des

Zeta-Potenzials bei höherer eingebrachter Gesamtladung zu erhalten.

Um besser zu verstehen, wie die Flockenbildung in komplexen Systemen mit mehr als einer Komponente abläuft, müssen eine Reihe von Faktoren berücksichtigt werden:

- Die Auswirkungen, die der Mahlgrad des Faserstoffes hat,
- Die Kontaktzeit zwischen den verschiedenen Additiven, da diese den Grad der Flockenbildung in der Suspension beeinflusst,
- Die Frage, welches Additiv zuerst in Kontakt mit der Suspension kommt.

Nur durch eine Analyse jeder dieser Faktoren kann man eine genauere Vorstellung von den Mechanismen in Systemen mit mehr als einer Komponente bekommen, die die Flockenbildung in diesen Suspensionen beherrschen.

Es folgen nun Untersuchungen von 3-Komponentensystemen, die CSTK und CFrSTK in verschiedenen Konzentrationen enthalten, welche ausgewählt wurden, um als Beispiele für komplexe Systeme der Flockenbildung zu dienen. Die Datenbasis für diese Untersuchungen wurde erzeugt, indem die Gesamtzahl der Flocken in der Suspension durch die FBRM Methode bestimmt wurde. Die Resultate und ihre Analyse folgen in den nächsten Abschnitten.

4.7.4.1 Einfluss des Feinstoffgehalts auf die Flockung

Für ein 3-Komponentensystem mit CSTK wurde untersucht, wie der Mahlgrad des Zellstoffs die Anzahl der Füllstoffflocken, die in der Suspension gebildet werden, beeinflusst. Es wurde die FBRM Methode angewendet, die Resultate finden sich in der Abbildung 104:

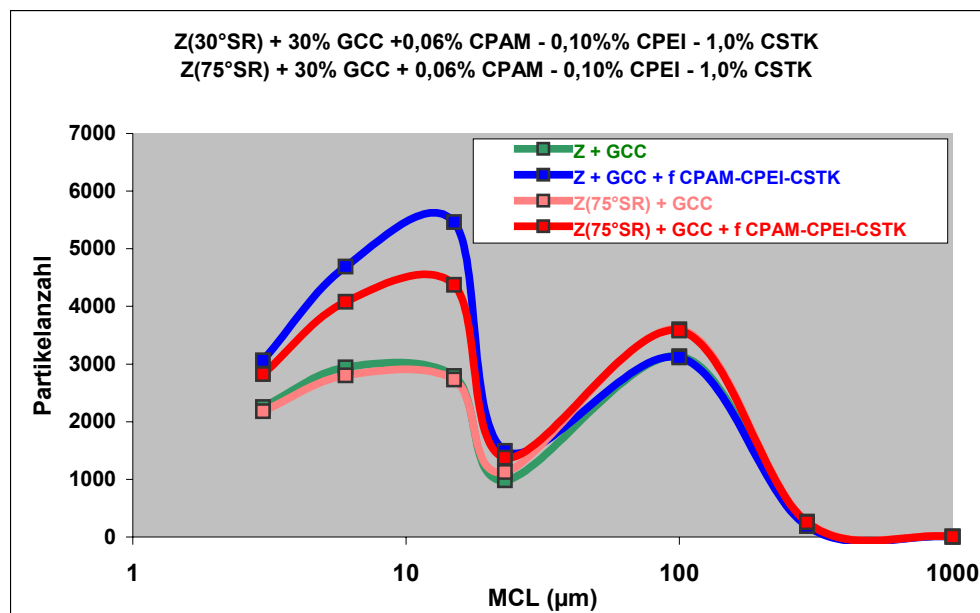


Abbildung 104: Anzahl der gebildeten Füllstoff-Flocken für CPAM-CPEI Systeme mit unterschiedlichem Mahlgrad des Faserstoffes („f“ nach 5 min)

Die Grafiken zeigen, wie ein hoher Mahlgrad (SR) bzw. der damit verbundene Feinstoffgehalt auf die Flockenbildung wirkt. Eine Zunahme des Feinstoffgehalts hat bei diesem System, bei dem CPAM zuerst in Kontakt mit der Suspension aus Z+GCC kommt,

eine Verminderung der Anzahl der gebildeten Füllstoff-Flocken zur Folge. Dieses Verhalten kann in der Weise erklärt werden, dass das Fasernetz den Füllstoff gegenüber dem Polymer abschirmt und diese Abschirmung umso wirksamer ist, je größer die spezifische Oberfläche der Faser ist. Diese spezifische Oberfläche nimmt mit dem Mahlgrad der Faser zu. Die gemessene Abnahme der Zahl von Füllstoffclustern kann allerdings auch damit zusammenhängen, dass mit dem Feinstoff zusammen größere Aggregate gebildet werden, die durch diese speziellen Messung nicht mehr erfasst werden. Dieses Phänomen hat Auswirkungen auf die Qualität des hergestellten Papiers, da der Flockenbildungsmechanismus beeinträchtigt wird und mit ihm die Art und Weise, wie der Füllstoff in das Blatt eingelagert wird. Die Tabelle 15 zeigt die Werte für die mechanischen und optischen Eigenschaften, den Füllstoffgehalt, die mittlerer Clustergröße (MCG) und den Verteilungswert (VW) des Füllstoffes für diese Blätter.

Tabelle 15 Eigenschaften für hergestellte Blätter aus 3- Komp. Systemen bei unterschiedlichem Mahlgrad des Zellstoffs.

Retentionssystem	Mahlgrad (SR)	Mittlere Clustergröße (μm)	Verteilungswert	Opazität (%)	Reißlänge (km)	Füllstoffgehalt (%)
3-Komp. mit CSTK	30	10,48	0,11	91,2	6,80	22,9
3 Komp. mit CSTK	75	10,47	0,07	97,9	6,58	29,8

Der Tabelle kann entnommen werden, dass die mechanischen und optischen Eigenschaften mit dem Füllstoffgehalt korrespondieren. Allerdings überrascht die Tatsache, dass die MCG für jedes System gleiche Werte liefert. Dies deutet darauf hin, dass die Füllstoff-Clusterung hier praktisch nicht von der Menge der Feinstoffe in der Suspension abhängt. Durchaus von der Menge der Feinstoffe beeinflusst wird die Art und Weise wie sich die Füllstoffe auf der Blattoberfläche verteilen, dies zeigt sich an der signifikanten Differenz beim Verteilungswert.

4.7.4.2 Einfluss der Kontaktzeit zwischen den Retentionsadditiven für ein Mehrkomponenten System

In einem Mehrkomponenten System hängt das Flockenwachstum in der Suspension auch von der Kontaktzeit zwischen den Additiven ab. Diese Zeitspanne ermöglicht die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Suspension, bevor die Entwässerung aktiv wird, die für die Blattbildung verantwortlich ist. Im folgenden Diagramm (Abbildung 105) wird ein Beispiel für die Anzahl der gebildeten Füllstoff-Flocken zu verschiedenen Zeitpunkten bei einem Zweikomponenten System CPAM-CPEI gezeigt.

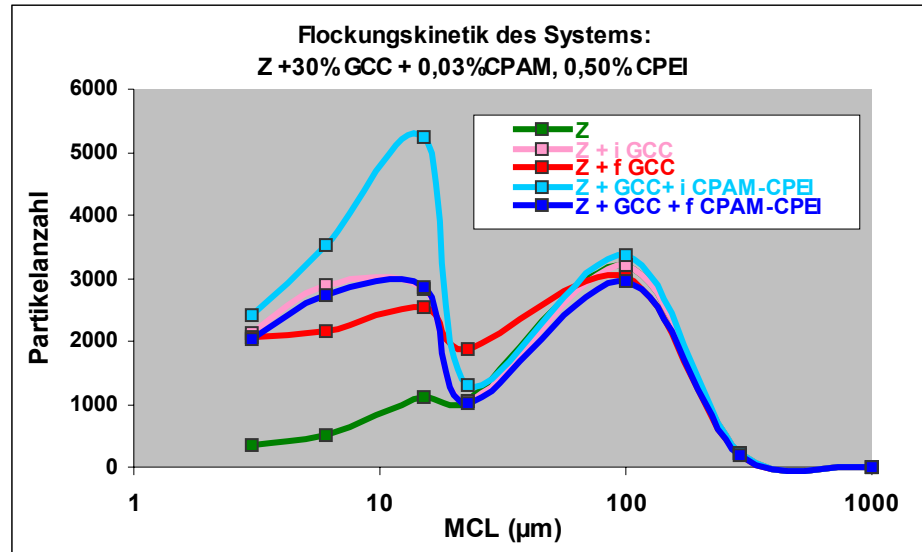


Abbildung 105: Anzahl der gebildeten Flocken für CPAM-CPEI Systeme mit unterschiedlichen Kontaktzeiten („i“ nach 3 min; „f“ nach 5 min)

Die Grafik zeigt zwei Arten von Verteilungen der gebildeten Flocken in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Additive in der Suspension: die mit dem Buchstaben „i“ bezeichneten Kurven beschreiben den Zustand der Flockenbildung zu einem Zeitpunkt ≤ 5 Sekunden nach der Zugabe des letzten Hilfsmittels, während die mit dem Buchstaben „f“ bezeichneten Kurven den Zustand der Flockenbildung zu einem Zeitpunkt ≥ 3 Minuten nach der Zugabe des letzten Retentionsadditivs beschreiben. Außerdem zeigt die Grafik die anfängliche und die abschließende Verteilung für die Suspension Zellstoff + GCC.

Die Verteilungskurven für die in der Suspension gebildeten Flocken unterscheiden sich auffallend für die beiden Einwirkungszeiten. Für das Zweikomponenten System CPAM und CPEI ergibt sich eine Abnahme von bis zu 50% in der Anzahl der gebildeten Cluster zwischen $10\mu\text{m}$ und $15\mu\text{m}$ Flockengröße. Es kann davon ausgegangen werden, dass die mechanischen Kräfte, die in der Suspension wirken, verantwortlich sind für die Zerstörung eines großen Teils der gebildeten Flocken und dass dieses Phänomen auch die Aufnahme des GCC auf der Faser beeinträchtigt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der mehr oder weniger große Einfluss auf die Anzahl der gebildeten Flocken und ihre Größe auch von der Kontaktdauer der Additive vor der Entwässerung abhängt.

Es kann angemerkt werden, dass für kürzere Flockenbildungszeiten chemische Additive benötigt werden, die eine hohe Adsorption oder Affinität mit den Substanzen der Suspension haben und deren Flocken stabil sind. Systeme also, bei denen die Bindung, die die Flockenbildung ermöglicht, durch starke chemische Interaktionen geschieht. Für lange Flockenbildungszeiten und einen langen Kontakt zwischen den Additiven und der Suspension dagegen, spielt das Flockenbildungsadditiv eine geringere Rolle, da die Größe und die Anzahl der Flocken viel stärker durch die mechanischen Kräfte, die in der Suspension wirken, bestimmt wird.

4.7.4.3 Einfluss der Zugabereihenfolge der Retentionsadditive und des Füllstoffs für ein Mehrkomponenten-System

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie die Veränderung der Zugabereihenfolge die Anzahl der gebildeten Flocken für Systeme, die mehr als eine Komponente enthalten, beeinflusst. Im Beispiel der folgenden Grafik (Abbildung 106) wird das gleiche Zweikomponenten System CPAM-CPEI, betrachtet, das benutzt wurde, um den Einfluss der Kontaktzeit zwischen den verschiedenen Komponenten des Systems zu untersuchen.

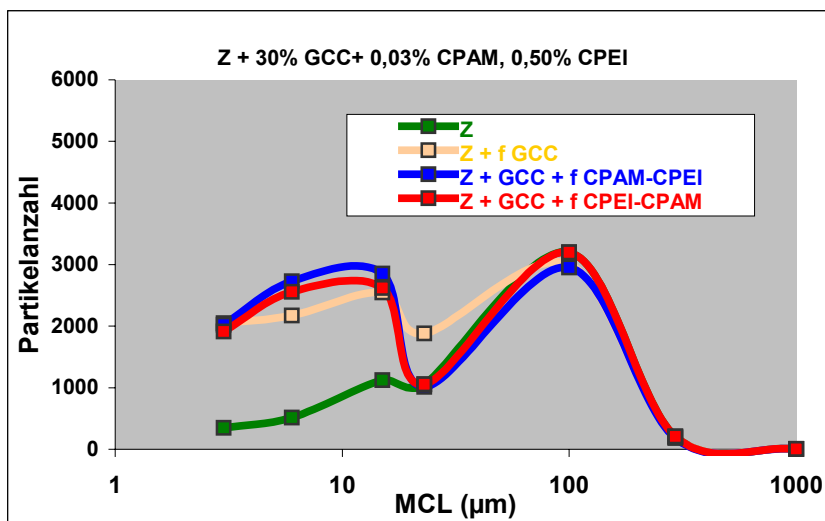


Abbildung 106: Größenverteilung von Füllstoff-Flocken für Mehr-Komponenten-Systeme. Einfluss der Zugabereihenfolge („i“ nach 3 min; „f“ nach 5 min)

Der Grafik kann man entnehmen, dass eine Umkehrung der Zugabereihenfolge der Komponenten CPAM und CPEI zu einer anderen Flockengrößenverteilung führt. Die Größe der Füllstoffcluster im Blatt ändert sich ebenfalls, wobei sich für die MCG ein Unterschied von ca. 0,5 µm ergibt. Die größeren Flocken erhält man, wenn CPAM als erstes Additiv eingesetzt wird. Wie zu erwarten, haben diese Änderungen ihrerseits Auswirkungen auf die optischen und mechanischen Eigenschaften sowie auf den Verteilungswert (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16 Eigenschaften für Suspensionen und daraus hergestellte Blätter mit CPAM-CPEI für Standard- und für umgekehrte Zugabereihenfolge der Additive

Retentionssystem	Mittlere Clustergröße (µm)	Verteilungswert	Opazität (%)	Reißlänge (km)	Füllstoffgehalt (%)
CPAM-CPEI	7,85	0,25	95,3	6,31	10,0
CPEI-CPAM	7,43	0,29	94,6	7,40	8,1

Aus den beobachteten Unterschieden der einzelnen Eigenschaften des Blattes kann man schließen, dass dasjenige Additiv, das zuerst in Kontakt mit der Suspension kommt, den Flockenbildungstyp bestimmt. Das zweite zugegebene Additiv trägt zur Flockenbildung in modifizierender Weise bei und wirkt entsprechend seinem ihm eigenen Flockenbildungsmechanismus. Letzten Endes jedoch ist der Mechanismus im Vorteil, der

durch das erste Additiv gesteuert wird, da dieser die aktiven Bindungen zwischen Faser und Füllstoff überwiegend für sich Anspruch nimmt. Deshalb ist es das erste Additiv, welches im Wesentlichen die Eigenschaften bestimmt, die das hergestellte Blatt haben wird. Um diese Diskussion zu vertiefen, werden im Anschluss weitere Beispiele für eine Änderung der Zugabereihenfolge gezeigt:

4.7.4.3.1 Einfluss der Änderung in der Zugabereihenfolge bei Benutzung von kationischer Stärke

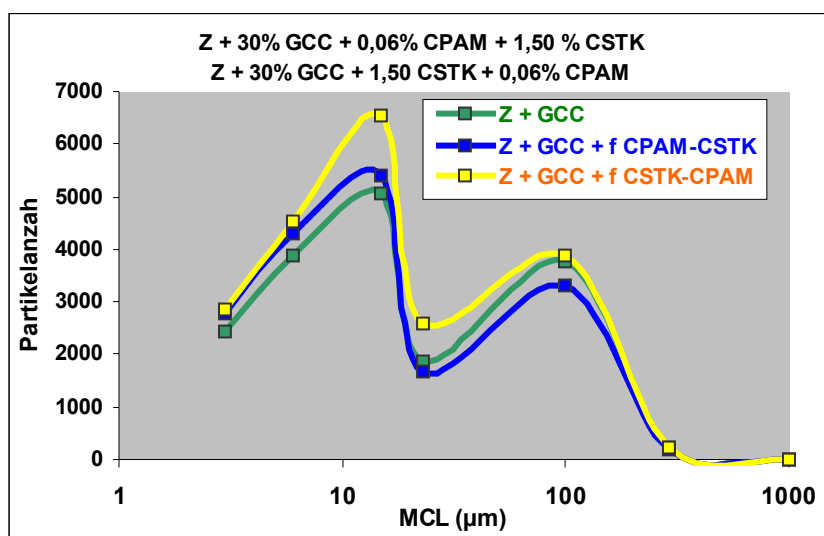


Abbildung 107: Anzahl der gebildeten Flocken für das CPAM-CSTK System bei Standard- und bei umgekehrter Zugabereihenfolge („i“ nach 3 min; „f“ nach 5 min)

Die obige Grafik (Abbildung 107) zeigt ein Zweikomponenten System. Dieses enthält eine kationische Stärke, die in der Suspension zugegeben wurde. Die Zugabereihenfolge wurde so variiert, dass in einem Fall zuerst CPAM mit der Suspension in Kontakt kommt (blaue Kurve) und im zweiten Fall ist es CSTK, die zuerst zugegeben wird (gelbe Kurve). Man beobachtet, dass die kationische Stärke, wenn sie vor dem Additiv CPAM zugegeben wird, die Flockenbildungsfähigkeit erhöht und man eine größere Mengen Füllstoff-Flocken erhält. Andererseits zeigen die Eigenschaften der Blätter (siehe Tabelle 17) .

Tabelle 17: Eigenschaften für Suspensionen und daraus hergestellte Blätter mit CPAM-CSTK bei normaler- und bei umgekehrter Zugabereihenfolge

Retentionssystem	Mittlere Clustergröße (µm)	Verteilungswert	Opazität (%)	Reißlänge (km)	Füllstoffgehalt (%)
CPAM-CSTK	10,51	0,07	96,9	7,59	22,5
CSTK-CPAM	10,10	0,13	96,2	8,40	16,6

Untersucht man die Eigenschaften der Blätter, bestätigt sich, dass das Additiv, welches zuerst Kontakt mit der Suspension hat, den Flockenbildungstyp bestimmt indem es den Füllstoffgehalt verändert und die mechanischen Eigenschaften (Reißlänge) beeinflusst. Die optischen Eigenschaften variieren ebenfalls, jedoch nicht signifikant: die größeren Füllstoffflocken (entsprechend einem deutlich niedrigeren Verteilungswert) führen dazu,

dass trotz erheblich größerem Füllstoffgehalt im Blatt die Opazität nur minimal erhöht ist.

Bezüglich der Verteilung des Füllstoffs im Blatt ergibt sich eine heterogenere Verteilung für die Reihenfolge CSTK-CPAM. Dies deutet darauf hin, dass die CSTK wie ein Abstandhalter auf das Fasernetz wirkt, indem es die Verteilung der CPAM-Füllstoff Flocken verbessert.

Obwohl CSTK kein echtes Retentionsadditiv ist, kann es in geringem Ausmaß wie ein solches wirken. Es zeigt sich, dass es die retenierte Füllstoffmenge erhöht, ohne dass die spezifische Wirkung als Festigkeitsmittel, die normalerweise Stärke hat, darunter leidet.

4.7.4.3.2 Zugabereihenfolge der Additive für ein Dreikomponenten System

Um diese Diskussion über die Zugabereihenfolge abzuschliessen, werden hier die Auswirkungen auf die Flockenbildung betrachtet, wenn die Zugabereihenfolge in einem Dreikomponenten System variiert wird (siehe Abbildung 108).

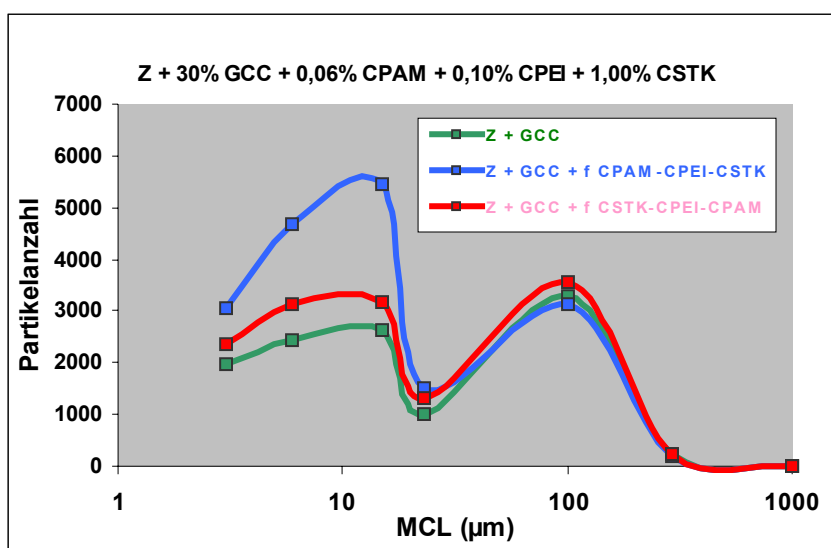


Abbildung 108: Anzahl der gebildeten Füllstoff-Flocken für ein 3- Komponenten System bei Variation der Dosierreihenfolge)

Bei diesem System wurde die Zugabereihenfolge CPAM-CPEI-CSTK (blaue Kurve) in die Reihenfolge CSTK-CPEI-CPAM (rote Kurve) geändert. Wenn CSTK zuerst der Suspension aus Zellstoff und Füllstoff zugegeben wird, zeigt sich, dass man eine geringere Füllstoffflockenanzahl in der Suspension erhält. Diese Werte wurden mit der mittleren Größe der Füllstoffcluster im Papier und dem Verteilungswert für die hergestellten Blätter verglichen. Die Resultate können der folgenden Tabelle 18 entnommen werden:

Tabelle 18: Eigenschaften für Suspensionen und daraus hergestellter Blätter mit CPAM-CPEI-CSTK bei Standard- und bei umgekehrter Zugabereihenfolge

Retentionssystem	Mittlere Clustergröße (µm)	Verteilungswert	Opazität (%)	Reißlänge (km)	Füllstoffgehalt (%)
CPAM-CPEI-CSTK	10,48	0,11	91,2	6,80	22,9
CSTK-CPEI-CPAM	9,67	0,09	96,1	7,17	16,3

Man findet, dass sich die Größe der gebildeten Flocken (MCG) und der Füllstoffgehalt vermindert (um 6% niedriger), wenn die CSTK zuerst mit der Suspension Kontakt hat –. Dies führt zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und unerwarteterweise auch der optischen Eigenschaften. Letzteres kann dadurch erklärt werden, dass der Vergleichsversuch mit CPAM als erstes Additiv zu einer besonders starken Clusterung und damit zu einer geringen spezifischen Opazität des Füllstoffs führt.

Wir können diese Verbesserung beim Wert für die Streuwirkung des Blattes der Synergie der Effekte aus dem Typ der Verteilung und der Flockengröße auf dem Blatt zuschreiben. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in diesem Fall der Dominanz der Stärke das Retentionsmodell Typ D anzuwenden ist.

Es wurden Verteilungswerte von 0,11 (dieser Wert repräsentiert eine gleichmäßigere Verteilung auf der Oberfläche des Blattes) für das System CPAM-CPEI-CSTK und von 0,9 (dieser Wert steht für eine gleichmäßigere Verteilung auf der Blattoberfläche) für das System CSKT-CPEI-CPAM gefunden. Zusammen mit der Tatsache, dass die durchschnittliche Flockengröße für das System CSTK-CPEI-CPAM geringer ist (9,67 μm), kann dies dazu führen, dass in diesen Blättern eine größere Menge Luft in den Flocken eingeschlossen wird und dass sich so die Streuwirkung des Blattes erhöht.

Somit wurde gezeigt, dass die Flockengröße und ihre Verteilung auf dem Blatt definitiv durch die Zugabereihenfolge beeinflusst werden. Speziell für diesen Fall, wenn CSTK gefolgt von CPEI benutzt wird, neigt die Flocke dazu, kleiner zu werden und folgt so eher dem Patchwork-Flockenbildungsmechanismus, der für CPEI typisch ist.

Wenn dagegen CPAM zuerst der Suspension zugegeben wird, führt dies dazu, dass das System eher den Regeln des Flockenbildungsmechanismus durch Brückenbildung entspricht. Dieser ist, wie gezeigt wurde, in den meisten Fällen charakteristisch für Systeme mit CPAM.

4.7.5 Beziehung zwischen Zeta-Potenzial und Füllstoffgehalt und der Einfluss auf den Verteilungswert

In einem Diagramm, das den Füllstoffgehalt für jedes Retentionssystem in Abhängigkeit vom Wert des Zeta-Potenzials zeigt, wurde als dritte Variable ein Wert für die Verteilung des Füllstoffes auf dem Blatt (Verteilungswert) eingefügt. Diese dritte Variable vergrößert oder verkleinert den Umfang des Kreises in der Abbildung, je nach gemessener Füllstoffverteilung. Die erhaltenen Resultate zeigt die folgende Abbildung 109:

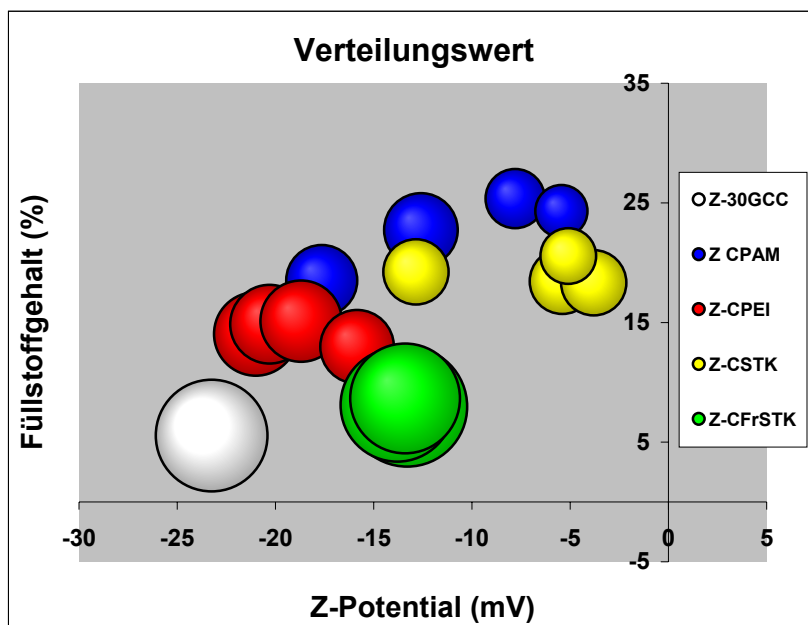


Abbildung 109: Beziehung zwischen Zeta-Potenzial und Füllstoffgehalt für verschiedene System (relative Größe der Kreise entsprechend dem Verteilungswert)

Wie oben bereits geschildert (siehe Abschnitt 4.4.2), wurde die Verteilung des Füllstoffes mit Hilfe des Verteilungswertes ermittelt. Dies ist ein Wert, der die räumliche Verteilung des Füllstoffes auf der Blattoberfläche angibt. Bei breiter gestreuter räumlicher Verteilung des GCC auf der Blattoberfläche ergibt sich ein größerer Verteilungswert, der durch eine größere Kreisfläche in der obigen Grafik dargestellt wird. In diesem ersten Diagramm werden die Systeme mit nur einer Komponente gezeigt. Man erkennt, dass für jedes Retentionssystem (einschließlich der mit eingesetzter Stärke) ein charakteristischer Verteilungswert existiert und dass die besten Ergebnisse für den Verteilungswert und Füllstoffgehalt im Blatt bei Verwendung des Systems mit CPAM erzielt werden. Wird CFrSTK verwendet, führt das zu einer breiten Partikelgrößenverteilung, obwohl die Retention wie erwartet sehr niedrig ist, da es sich dabei überwiegend um ein Trockenfestigkeitsmittel und nicht um ein Retentionsadditiv handelt. Mittlere Werte für die Verteilung werden für CSTK erreicht, ohne dass die Variation des Füllstoffangebots sich nennenswert auswirkt. Allgemein entsprechen die höchsten Verteilungswerte auf der Blattoberfläche den geringsten Werten für den Füllstoffgehalt im Blatt.

Betrachtet man die in der Suspension wirksame Ladung, kann man folgende Tendenz für jedes Retentionssystem beobachten: bei niedrigen Werten für das Zeta-Potenzial findet man

große Verteilungswerte. Mit anderen Worten: die Nähe zum Gleichgewichtspunkt, bei dem das Zeta-Potenzial Null ist, erleichtert die Flockenbildung des Füllstoffs, aber seine räumliche Verteilung wird homogener. Bei Mehr-Komponenten-Systemen korreliert die Variation der Verteilung in ähnlicher Weise mit dem Zeta-Potenzial des Systems (siehe Abbildung 110).

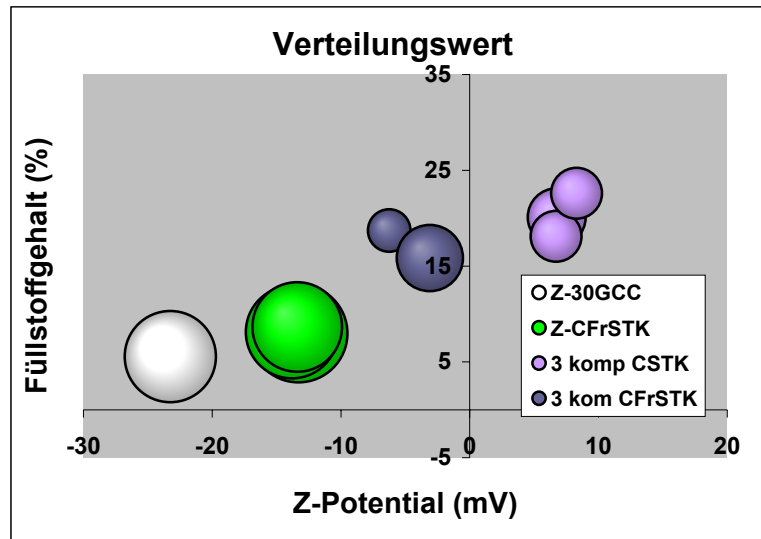


Abbildung 110: Beziehung zwischen Zeta-Potenzial und Füllstoffgehalt für CSTK und CFrSTK

Wird mehr als eine Retentionskomponente benutzt, zeigt sich, dass die Systeme mit CSTK höhere Werte für den Füllstoffgehalt ergeben, verglichen mit den Systemen, die CFrSTK als Stärke enthalten. Es muss betont werden, dass die mechanischen und optischen Eigenschaften der erhaltenen Blätter in beiden Fällen besser sind als bei Systemen mit nur einer Komponente.

Im allgemeinen kann bestätigt werden, dass bei Standardbedingungen für die Herstellung der Laborblätter Schwankungen kleiner als 2% des Füllstoffgehaltes in den Blättern starke Schwankungen in der Füllstoffverteilung auf der Blattoberfläche hervorrufen können (Unterschiede bis zu 35% für CPAM und 12% für CPEI). Dies bestätigt, dass ein Parameter wie die Füllstoffverteilung bisher unterbewertet worden ist. Außerdem zeigt sich, dass die Bedeutung der Flockenbildung und der ihr zugrunde liegende Mechanismus - in Abhängigkeit vom verwendeten Retentionsadditiv - Parameter sind, die bei der Papierherstellung bisher noch nicht genügend beachtet werden. Die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers, die ja vom Füllstoffgehalt des Blattes abhängen, werden dagegen üblicherweise direkt betrachtet. Für eine systematische Kontrolle dieser Eigenschaften ist jedoch der Weg über die Verfolgung der Flockungswirkungen unerlässlich.

5. Schlussfolgerungen

Die Untersuchung des Einflusses verschiedener polymerer Additive, Mehr-Komponenten-Systeme, Trockenfestigkeitsmittel und Fixierungsmittel auf die Regulierung der Clusterbildung und –fixierung erbrachte detaillierte Kenntnisse über die Verteilung von Füllstoffclustern und deren Wirkung auf optische und mechanische Papiereigenschaften.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Verteilungswerte, zusammen mit den Werten für die mittlere Füllstoffflocken- bzw. Clustergröße und dem Flockenindex erlauben, zwischen verschiedenen Verteilungstypen des Füllstoffs im Blatt zu unterscheiden.

Die gefundenen Verteilungstypen wurden in einem Modell zusammengefasst, das den Grad der Füllstoffclusterung beschreibt, und erlaubt, deren Einfluss auf die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers zu erklären. Dieses Modell wurde anschließend an Blättern bestätigt, die mit verschiedenen Retentionssystemen und Trockenfestigkeitsmitteln hergestellt wurden, wobei der Füllstoffgehalt konstant gehalten wurde.

Retentionsysteme mit CPAM führen zu großen Füllstoffflocken, wie die Untersuchungen durch Mikroskopie, der Flockengrößenverteilung in Suspension (FBRM), des Flockenindex und der Mittleren Clustergröße (im Blatt bestimmt) zeigen.

Außerdem bestätigen die stark konzentrationsabhängigen Werte des Zeta-Potenzials eine starke Wechselwirkung mit den Füllstoffpartikeln und eine lockere Adsorption, beides Voraussetzungen für ein Flockenmodell des Typs „Brückenbildung“. Im Papier führt CPAM zu einer minimalen Änderung in den optischen Eigenschaften mit steigendem Füllstoffgehalt. Das dazu am besten passende Verteilungsmodell weist auf lockere relativ großräumige Füllstoffcluster hin (Modell Typ D). Die Suspensionseigenschaften, wie Entwässerungsgeschwindigkeit, Sedimentationsendvolumen, Sedimentationsgeschwindigkeit, Transparenz in der Suspension sowie die Luftdurchlässigkeit im Blatt sprechen ebenfalls für das „Clustermodell D“.

Aus den Gesamtergebnissen lassen sich die relativen Tendenzen der Wechselwirkungsgleichgewichte zwischen Faser-Faser-Flocken und Füllstoff-Cluster (FAF und PAP) für das Additiv CPAM folgendermaßen erschließen:

$$K_{\text{PAP}} > K_{\text{FAF}} > K_{\text{FAP}} \text{ (Definitionen siehe 2.3.2)}$$

Dies hat zur Folge, dass bevorzugt lockere Füllstoffcluster PAP und in weiterer Folge Faserflocken FAF gebildet werden, entsprechend der blau eingezeichneten Domäne in Abbildung 111:

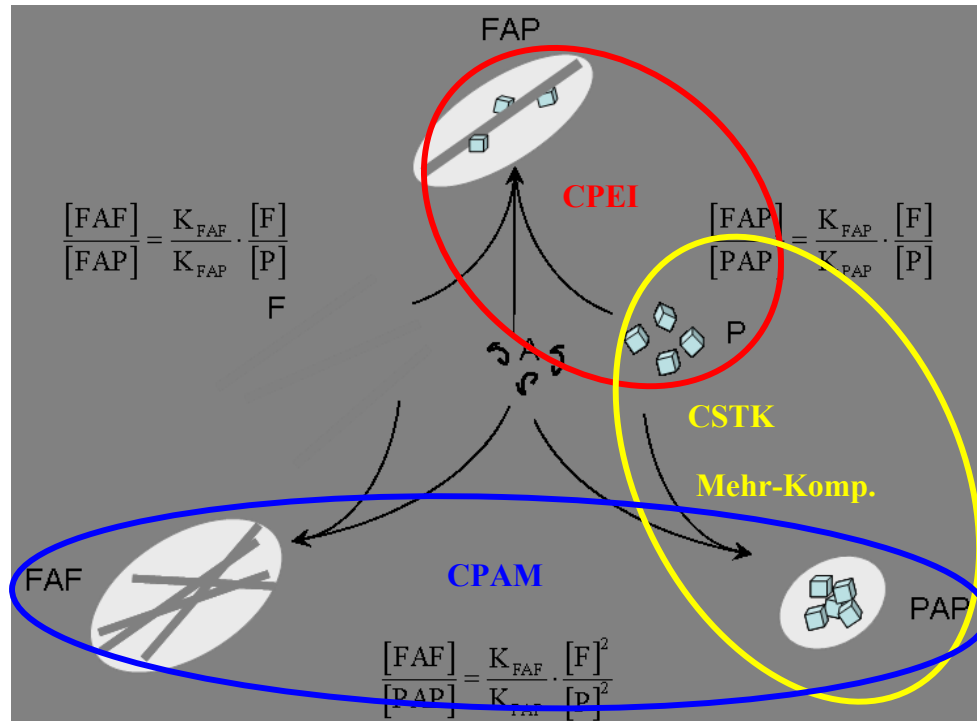


Abbildung 111: Charakterisierung der bevorzugten Flockungsvorgänge verschiedener Retentionsmittel anhand der schematische Darstellung der wichtigsten strukturbildenden Assoziationsvorgänge in einer Stoffsuspension

Andererseits führen Retentionsysteme mit CPEI nur zu kleinen, kompakten Füllstoffclustern im Blatt.

Das Zeta-Potenzial hängt weniger stark von der Konzentration des Additivs ab, was darauf hindeutet, dass dieses in flach anliegender Form auf den Füllstoffoberflächen adsorbiert wird. Das Flockenmodell, das diese Art von Verhalten am besten beschreibt, ist das „Patchwork-Modell“. Im Papier führt CPEI im Vergleich zu CPAM zu mehr Opazität bei vergleichbarer Reißlänge, wozu am besten ein Clustermodell vom Typ B, das von einer geringen Füllstoffclustering ausgeht, passt. Betrachtet man auch hier die Suspensionseigenschaften Entwässerungsgeschwindigkeit, Sedimentationsendvolumen, Sedimentationsgeschwindigkeit, Transparenz in der Suspension, sowie die Luftdurchlässigkeit in den Blättern, lassen sich diese Eigenschaften ebenfalls am besten mit dem Clustermodell Typ B vereinbaren.

Insgesamt weist alles darauf hin, dass in diesem Fall die Assoziation zwischen Füllstoff und Faserstoff bevorzugt ist, und sich kaum unmittelbar Füllstoff-Füllstoff-Cluster und Faser-Faser-Flocken bilden. Das heißt:

$$K_{FAP} > K_{FAF} \sim K_{PAP} \text{ (Definitionen siehe 2.3.2)}$$

In Abbildung 111 wird dieses Verhalten durch die rot eingezeichnete Domäne charakterisiert.

Für das System der kationischen Stärke (CSTK) wurde gefunden, dass CSTK den Füllstoff stark flockt.

Im Blatt mit CSTK ändern sich die optischen Eigenschaften mit steigendem Füllstoffgehalt nur wenig, was am besten durch ein Clustermodell vom Typ C (Bildung relativ dichter Füllstoffcluster) beschrieben wird. Die Suspensionseigenschaften stehen ebenfalls am ehesten mit dem „Clustermodell C“ in Einklang.

In der Suspension überwiegt hier die Affinität zum Füllstoff:

$$K_{\text{PAP}} > K_{\text{FAF}} \sim K_{\text{FAP}} \text{ (Definitionen siehe 2.3.2)}$$

In Abbildung 111 wird die bevorzugte Wirkung von kationischer Stärke durch den gelb eingezeichneten Bereich charakterisiert.

Kationische fragmentierte Stärke (CFrSTK) zeigt ein ähnliches Flockungs- und Clusterungsverhalten wie die lösliche Stärke.

Die Mehr-Komponenten-Systeme (mit kationischer Stärke, CPAM und CPEI) führen zu den vergleichsweise größten Füllstoffflocken.

Im Papier erhält man dadurch etwas höhere Opazität bei gleicher Reißlänge, wozu am besten das Clustermodell, Typ C, (starke Füllstoff-Flockung) passt. Auch hier weisen die Suspensionseigenschaften auf eine deutliche Clusterbildung hin. In den hier untersuchten Mehrkomponentensystemen dominiert also im Hinblick die flockende Wirkung die Stärke.

5.1. Ausblick

Der Nutzen der in dieser Arbeit entwickelten Analysenmethoden könnte durch eine breitere Anwendung auf andere Additivsysteme noch erweitert und verbessert werden. Der modifizierte Burnout-Test und seine anschließende Auswertung mittels Bildanalyse wäre ein Werkzeug, um auch andere Papiertypen hinsichtlich Füllstoffverteilung und ihrer Wirkungen zu untersuchen.

Die Bestimmung des Flockenindex über die FBRM-Methode in Kombination mit den Messungen zur Licht-Durchlässigkeit könnten ebenfalls auf die Analyse anderer Systeme, die aus anderen Fasern und Füllstoffen zusammengesetzt sind, ausgedehnt werden.

Das hier gefundene Modell bedarf einer Ausweitung auf weitere Retentionssysteme und sollte mit weiteren Mehr-Komponenten-Systemen (z.B. den aktuell in der Industrie verwendeten Hydrokolloiden) überprüft werden.

Obwohl ein Modell gefunden wurde, das den Einfluss der Füllstoffverteilung auf die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers beschreiben kann, setzt seine vollständige Verifikation noch weitere Bestätigungen voraus: durch die experimentelle Unmöglichkeit, Blätter mit einem gleichen hohen Füllstoffgehalt zu erzeugen, war die Bestätigung auf ein bestimmtes, relativ niedriges Niveau des Füllstoffgehaltes ($18,3 \pm 0,2\%$) begrenzt. Inwieweit sich die Ergebnisse auf reale Papiere mit einem wesentlich höheren Füllstoffgehalt übertragen lassen, müsste noch bestätigt werden.

Die den hier postulierten Flockenbildungsmechanismen zugrunde liegenden molekularen Wechselwirkungen müssten für eine weitere wissenschaftliche Durchdringung gesondert untersucht werden.

6. Experimenteller Teil

6.1. Verwendete Materialien

6.1.1. Faserstoffe

Drei verschiedene Faserstoffe wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet. Zunächst wurde ein Langfaserzellstoff der Firma StoraEnso Maxau eingesetzt. Die Faserstoffmischung besteht aus 20 % Kiefernulfat- und 80 % Fichtensulfatzellstoff. Dieser Zellstoff wurde in Platten mit einem Trockengehalt von ~92 %, und einem Weißgrad von 72% geliefert.

Bei den Untersuchungen zur Flockenverteilung im Blatt und in der Stoffsuspension wurden zwei zusätzliche Faserstoffe eingesetzt. Ein ungebleichter thermomechanischer Holzschliff (TMP) von der Firma StoraEnso, Maxau, mit einem Trockengehalt von etwa 90% und ein Deinkingstoff aus doppelt gestrichenen Papier und einem Trockengehalt von 94%.

6.1.2. Füllstoff

Als Füllstoff wurde gemahlenes Calciumcarbonat verwendet. Das Hydrocarb 50-GU von der Firma Omya wurde als Pulver mit einem Trockengehalt > 99 % geliefert. Dieses Calciumcarbonat hat eine Korngrößenverteilung, bei der 50 % der Teilchen kleiner als 2 µm und 98 % kleiner als 10 µm sind. Der Weißgrad wurde nach ISO 2470 bestimmt und liegt bei 93 %. Das eingesetzte Calciumcarbonat wurde in Suspension verwendet und durch Rühren des gelieferten Calciumcarbonats in deionisiertem Wasser über Nacht hergestellt. Dazu wurden keine weiteren Hilfsstoffe verwendet.

6.1.3. Wasserlösliche Polymere

Die verwendeten Polymere waren kommerzielle Papieradditive, deren Ladungen und Molmassen in vorherigen Arbeiten bestimmt worden waren. Die Ladungen wurden mittels Polyelektrolyttitration, die Molmassen durch die Untersuchung der Rayleigh-Lichtstreuung ermittelt[109].

6.1.3.1. Polyacrylamide

Es wurden pulverförmige, kationische Polyacrylamide mit unterschiedlicher Ladung und Molmasse eingesetzt. Die kationischen Polyacrylamide stammen von der Firma Ciba SC und sind unter dem Handelsnamen Percol[®] erhältlich. Die anionischen Polyacrylamide „Polymin[®] AP 99“ kamen von der Firma BASF. Die verschiedenen verwendeten Polyacrylamide für die Untersuchungen und deren Ladungen und Molmassen sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19 Verwendete Polyacrylamide

Handelsname	Lieferfirma	Ladung	M _w (g/mol)
Percol 164	Ciba	+1,9 eq/kg	ca. 3,8 Millionen
Percol 47	Ciba	+1,1 eq/kg	ca. 3,7 Millionen
Percol 351	Ciba	0 eq/kg	ca. 4,5 Millionen
Percol 182	Ciba	+1,1eq/kg	ca. 7,0 Millionen
Percol 178	Ciba	+1,1 eq/kg	ca. 4,5 Millionen
Poymin AP 99	BASF	-5,0 eq/kg	ca 6,0 Millionen

6.1.3.2. Polyethylenimine

Es wurde ein Polyethylenimin, Polymin SK[®] der Firma BASF, eingesetzt. Bei Polymin SK handelt es sich um ein Polyethylenimin welches mit Polyethylenglykol-bis-chlorhydrinether vernetzt ist. Die Handelsform ist eine wässrige Lösung, deren Eigenschaften in Tabelle 20 gezeigt werden.

Tabelle 20: Verwendetes Polyethylenimin

Handelsname	Ladung bei pH=10	Gew.-% Polymer im Handelsprodukt	M _w (g/mol)
Polymin SK	+6,31 eq/kg	25	ca. 2,5 Millionen

6.1.3.3. Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Mischungen Polyvinylamin

bzw.

Diese Produkte werden von der Firma BASF unter dem Handelsnamen Catiofast VFH[®] und Polymin PR 8178[®] auf dem Markt angeboten. Die Herstellung erfolgt über die vollständige oder teilweise Hydrolyse von Amidgruppen des Polyvinylformamids zu Aminogruppen. Der Hydrolysegrad kann beliebig gewählt werden. Die Tabelle 21 gibt die Eigenschaften der verwendeten -Polyvinylamin-.

Tabelle 21: Eingesetzte Polyvinylamine

Handelsname	Ladung	Gew.-% Polymer im Handelsprodukt	M _w (g/mol)
Catiofast VFH	0,35 eq/kg	12	ca 14*10 ⁶ .
Polymin PR 8178	1,5 eq/kg	5	ca 1,2*10 ⁶ .

6.1.4. Stärke

Die verwendeten Stärken wurden von der Firma Emsland-Stärke GMBH hergestellt. Es wurde ein Kartoffelstärke, die durch intensive Kochung in Wasser gelöst werden kann, eingesetzt. Zu anderen Versuchen wurde eine kationische Fragmentierte Stärke (von Emsland-Stärke) eingesetzt.

In Tabelle 22 sind die verwendeten Stärken mit ihrem Handelsnamen, Feuchtgehalt und Ladung zusammengestellt.

Tabelle 22: Übersicht über die verwendeten Stärken

Handelsname	Stärke	Feuchtgehalt (%)	Ladung (meq/l/kg)
Emcat E 6 L	Kartoffelstärke	19	+452
Emcat FJ915 11033	Frag. Kartoffelstärke	14	+37

6.1.5. Anorganische Hydrokolloide

Zwei anorganische Hydrokolloide wurden in Kombination mit kationischen Polyacrilamiden eingesetzt. Das kommerzielle Produkt Hydrocol OT[®] von der Firma Ciba besteht aus einem modifizierten Bentonit. Von der Firma Akzo Nobel stammt das Kieselsäureystem „Eka NP 442[®]“. In Tabelle 23 sind die einzelnen Hydrokolloide mit ihrem Feststoffanteil, Zusammensetzung und Ladungscharakter gezeigt.

Tabelle 23: Verwendete Hydrokolloide

Handelsname	Feststoffanteil [%]	Zusammensetzung	Dichte [kg/m ³]	Ladungscharakter
Hydrocol OT	90	Mg ₂ Al _x Si _y O ₂	770	anionisch
Eka NP 442	15	SiO ₂	1080-1120	anionisch

6.2. Methoden

6.2.1. Ansetzen der Additive

6.2.1.1. Feste Polymere

Die festen Produkte wurden jeweils unter starker Scherung auf dem Magnetrührer in deion.Wasser eingerührt. Jede Lösung wurde 30 min unter starkem Rührern belassen und dann über Nacht leicht weiter gerührt. Die Löslichkeit wurde optisch geprüft. Die Tabelle 24 gibt eine Übersicht über die festen Produkte, die von den Herstellern empfohlenen Anwendungskonzentrationen und die Haltbarkeit der Lösungen.

Tabelle 24 :Übersicht über die festen Produkte

Polymer	Anwendungsgebiete [%]	Haltbarkeit der Lösung [h]
Percol 164	0,01 – 0,15	24
Percol 178	0,01– 0,15	24
Percol 47	0,01 – 0,15	24
Percol 351	0,01 – 0,15	24
Percol 182	0,01 – 0,15	24
Poymin AP 99	0,005 – 0,015	24

6.2.1.2. Flüssige Polymere

Die Polymerlösungen wurden in dem vom Hersteller empfohlene Konzentrationsbereich angewendet. Die Verdünnung wurde mit deion. Wasser durchgeführt. In Tabelle 25 ist der Konzentrationsbereich der Anwendung und die Haltbarkeit der Lösung angegeben.

Tabelle 25: Dosierkonzentrationen der flüssigen Polymere

Polymer	Anwendungskonzentration [%]	Haltbarkeit der Lösung [hr]
Polymin SK	0,1-0,5	24
Catiofast VHF	0,1-0,5	24
Polymin PR 8178	0,03-0,09	24

6.2.1.3. Stärke

Die angewendete Konzentration für die Lösung von kationischer Kartoffelstärke (Emcat 6 E L) und fragmentierte Stärke (Emcat FJ915 11033) lag zwischen 0,5% und 2,0%. Die Lösung wurde durch Einrühren in kochendes deioni. Wasser und anschließend 10-minütigem Kochen hergestellt. Die Lösung wurde visuell auf Klarheit geprüft und innerhalb von 24 h verwendet.

6.2.1.4. Anorganische Hydrokolloide

Die Bentonitsuspension (Hydrocol OT[®]) wurde auf eine 0,5 gew.-%-ige Stammlösung in deion. Wasser unter Rühren verdünnt. Die Lösung wurde stark gerührt, bis der gesamte Bentonit in der Suspension gleichmäßig verteilt war. Danach war die Bentonitstammsuspension anwendbar. Das Retentionsystem Kieselsäure (Eka NP 442[®]) wurde unter analogen Bedingungen hergestellt.

6.2.2. Bestimmung des Mahlgrades

Der Mahlgrad wurde nach dem Zellcheming-Merkblatt V/7/61 [110] gemessen und in der Einheit SR („Schopper-Riegler“) angegeben.

Gemäß normierter Vorschrift wird 1 Liter einer 0,2%-igen Fasersuspension in die obere Öffnung der Messapparatur. Dann öffnet man den anhebbaren Verschluss, so das Wasser der Suspension durch das Sieb und das sich bildende Faservlies abfließen kann. Das durch ein Stromteilerrohr abfließende Wasser wurde in einem Messbecher aufgefangen und seine Menge in Milliliter gemessen. Die Berechnung des Schopper-Riegler-Werts ist in Formel 5 angegeben.

$$SR = \frac{1000 - X}{10}$$

X ist die abgelesenes Abfluss in mililiter

Formel 5 Berechnung des Shopper-Riegler Wertes

Aufgrund der geometrischen Abmessungen des Geräts ist ein maximaler SR-Wert von 95°SR (langsamste Entwässerung) und ein minimaler SR-Wert von 5 (keine Bildung eines Faservlieses auf dem Sieb) möglich.

6.2.3. Bestimmung der Füllstoffretention

6.2.3.1. Dynamic Drainage Jar (DDJ)

Die Bestimmung der Fein- und Füllstoffretention wurde nach der Tappi Methode T 261 cm-94 durchgeführt [111]. Als Faserstoff wurde Kiefern-Fichtensulfatzellstoff dreimal 16 g otro Zellstoff in jeweils 267 ml deionisiertem Wasser über Nacht eingeweicht und danach in einen Desintegratortopf überführt und mit deionisiertem Wasser auf 2000 ml aufgefüllt. Nach 10 minütigem Desintegrieren wurde die Zellstoffsuspension in einen Verteiler gegeben und bis zu einer Stoffdichte von 0,5 % mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Das Calciumcarbonat wurde über Nacht in deionisiertem Wasser gerührt und als Suspension eingesetzt.

Aus dem Verteiler wurden 400 ml Zellstoffsuspension entnommen und in das DDJ-Gerät gefüllt. Der Rührer wurde unter Wahl einer bestimmten Drehgeschwindigkeit (zwischen 500 und 1500 rpm) eingeschaltet und 0,75 g suspendiertes Calciumcarbonat zugegeben.

Anschließend wurden die Polymerlösungen zugegeben und 20 s danach die Mikropartikel-Suspension oder die Stärkelösung, so dass insgesamt 500 ml Flüssigkeit im DDJ-Gerät vorhanden waren. Die gesamte Rührzeit betrug nicht länger als 1 min. Danach wurde die Suspension aus dem Messgerät abgelassen. Die in den ersten 5 s auslaufende Wassermenge ist Vorlauf und wurde verworfen. Die weiter unter einer Geschwindigkeit von 160-200ml / min ablaufende Flüssigkeit wurde während der folgenden 30 s gesammelt, ausgewogen und im Trockenofen eingedampft. Der Rückstand wurde bestimmt und daraus die Füllstoffretention berechnet.

Eine Darstellung von des DDJ-Geräts wird in Abbildung 112 gezeigt:

Britt Dynamic Drainage Jar:

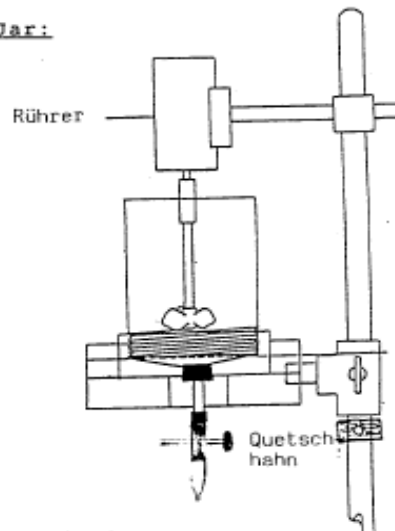


Abbildung 112: Darstellung des Dynamic Drainage Jars[112]

6.2.3.2. Füllstoffgehalt der Papier-Blätter

Die Füllstoffretention wurde in Anlehnung an DIN 54370[113] bestimmt.

Die Veraschung der Proben erfolgte im Ofen während dem Aufheizen zwischen 100 und 500°C mit einer Temperatursteigerung von 3,3 K/min. Danach wurde direkt bis zur vorgeschriebenen Glühtemperatur von 900°C geheizt.

Unter Berücksichtigung des Glühverlustes durch die Freisetzung von CO₂ aus dem CaCO₃ sowie des Glüh-Rückstandes der füllstofffreien Faserstoffblätter (Referenz- bzw. Nullproben) wurde dann die Zusammensetzung des Glührückstandes berechnet.

6.2.4. Bestimmung der Entwässerungszeit

Die Bestimmung der Entwässerungszeit wurde in Anlehnung an eine Interne Methode Macnar Nr. 20 [114] bestimmt.

Es wird 16 g otro Zellstoff über Nacht in 250 ml deion. Wasser eingeweicht. Anschließend wird der Zellstoff mit der Jokro-Mühle gemahlen und 2 min, desintegriert. Der Inhalt von einer Mahlbüchse wird in den Verteiler überführt und auf 6,8 l mit deion. Wasser aufgefüllt. Die Stoffdichte wird bestimmt. Für jede Entwässerungsuntersuchung wird ein Kilogramm dieser Faserstoffsuspension entnommen. Anschließend wird die Additivkomponente zudosiert, mit dem Blitzmischer bei Stufe 4 für 1 min gerührt. Je nach Versuch wird nach 20 s die zweite Komponente zugegeben. Nach insgesamt 60 s unter Rühren wird die Suspension in das modifizierte Schopper-Riegler-Gerät (siehe Abbildung 113) überführt und sofort entwässert. Der Vorgang der Messungen entspricht dem der herkömmlichen Bestimmung der Entwässerungszeit nach der Schopper-Riegler-Methode, bei der die kleine Abflussöffnung am unteren Ende der Apparatur mit einem Stopfen verschlossen wird und somit das gesamte Wasser durch die große Seitennöffnung austritt. Das ablaufende Wasser wird hierbei mit einer registrierenden Waage (Sartorius QS 400) gewogen und die Messergebnisse alle 0,2 Sekunden über eine serielle Schnittstelle an einen Computer weitergegeben. Mit einer Software der Firma TAL Enterprises [115] und den üblichen Microsoft-Anwendungen werden die Daten ausgewertet.

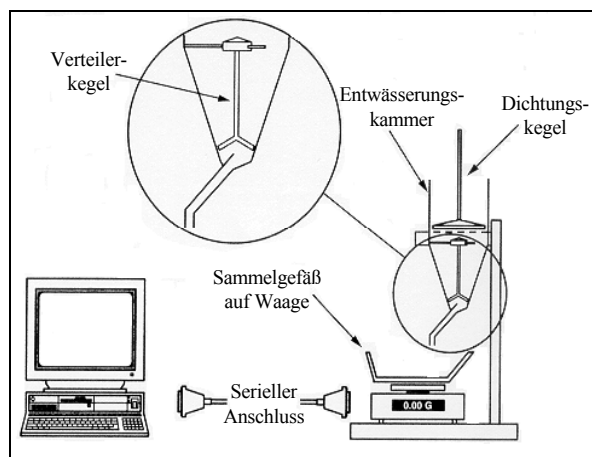


Abbildung 113: Modifizierte Schopper-Riegler-Apparatur mit registrierender Waage zur Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit [114].

6.2.5. Bestimmung der Sedimentation in den Stoffsuspensionen

Das Sedimentationsverhalten der Zellstoff-Suspensionen wurde in Anlehnung an Interne Methode Nr. 23 [116] beurteilt.

20 g otro Faserstoff werden in 500 ml deion. Wasser über Nacht eingeweicht. Anschließend wird diese Suspension 20 min desintegriert, in einen Verteiler gefüllt, auf 10 l mit deion. Wasser aufgefüllt und die Stoffdichte bestimmt. Von der Faserstoffsuspension wird ein Liter entnommen und mit dem Blitzmischer auf Stufe 4 gemischt. Je nach Versuch werden dann die Additive unter Rühren zugegeben. Danach wird die Stoffsuspension sofort in einen 1 l-Messzylinder überführt, kopfüber geschüttelt, abgestellt und die Stoppuhr gestartet. Das sich einstellende Sedimentationsvolumen nach bestimmten Zeiten wird visuell abgelesen und notiert.

6.2.6. Bestimmung der Gesamtladung durch Polyelektrolyttitration [117].

Eine ca. 0,6 g otro entsprechende Menge Zellstoff wird auf 0,001 g genau in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen. Zur Probe gibt man mittels Dosimat genau 200 ml deion. Wasser und schlägt 30 s lang bei 10000 U/min mit dem Ultraturrax-Mischer auf. Mit genau 50 ml deion. Wasser in wird das Ultraturrax-Gerät nachgespült, und diese 50 ml werden zu den 200 ml Suspension im 300-ml-Erlenmeyerkolben gegeben. Dann werden der Probe unter Rühren auf dem Magnetrührer genau 30 ml einer 1 mM wässrigen PDADMAC-Lösung mit dem Dosimaten zudosiert. Genauso verfährt man bei jeder Analyse mit einer Blindprobe (250 ml deion. Wassers und 30 ml PDADMAC-Lösung im Erlenmeyer ohne Probeninhalt). Eine Stunde lang werden die Proben in dem verschlossenen Erlenmeyerkolben gerührt und 30 min stehen gelassen; danach zentrifugiert man einen Teil des Inhalts (ca. 80 ml) 30 min lang bei 4000 U/min in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand werden genau 10 ml abpipettiert und in den Teflon-Zylinder des Partikel-Charge-Detectors (PCD-03, Fa. Müttek) überführt, wo diese mit 1 mM KPVS-Lösung bis zum Ladungsneutralitätspunkt titriert werden. Die Dosiergeschwindigkeit beträgt dabei 10 $\mu\text{mol/min}$.

Die Menge an anionischen Gruppen an der Faseroberfläche Δ_{PET} in [mmol/kg] lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta_{PET} = (n_{PDADMAC} - n_{KPVS} \cdot x) [\mu\text{mol}] \cdot 28 / \text{Einwaage}_{\text{otro}} [\text{g}]$$

mit:

- n_{KPVS} = maximal mögliche Menge an in 10 ml des Überstandes befindlichen KPVS-Ladungen ((30 ml * 1,000 $\mu\text{mol/ml}$) / 280 ml * 10 ml = 1,071 μmol)
- $n_{PDADMAC}$ = durch Titration festgestellte, tatsächliche Menge an in 10 ml des Überstandes befindlichen KPVS-Ladungen.
- x = Feuchtigkeitskorrekturfaktor, $x = [(280 + \text{H}_2\text{O}_{\text{in der Probe}}) \text{ml} / 280 \text{ ml}]$, kann bei Trockengehalt > 70% vernachlässigt, d.h. gleich 1 gesetzt werden.

Formel 6 Bestimmung der anionischen Ladung

In der vorliegenden Arbeit wurden vom Überstand eines jeden Zentrifugenröhrchens zwei Titrationen durchgeführt, aus denen der Mittelwert gebildet wurde. Abgesehen davon wurde von jeder Probe eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die zugänglichen kationischen Ladungen der Polymeren und der Stärken wurden mit derselben Methode erhalten. Nur wurde hier je nach Ladungstyp KPVS bzw. PDADMAC vorgelegt und dieses anschließend mit der komplementären Komponente zurücktitriert.

6.2.7. Bestimmung des Zetapotenzials

Die Bestimmung des Zetapotenzials wurde in Anlehnung an die Interne Methode Nr. 9 [118] durchgeführt und mittels des SZP 04 Geräts der Firma Müttek gemessen.

Das Zeta-Potenzial ist ein Maß für die anziehenden bzw. abstoßenden Kräfte zwischen den Teilchen.

Im Zeta-Potenzial Messgerät SZP 04 wird durch das Ansaugen einer Stoffprobe ein Faserpfropfen an einer Siebelektrode gebildet. Die Gegenionen im Faserpfropfen werden durch die Flüssigkeitsströmung mitgerissen und führen deshalb zur Ausbildung eines Strömungspotenzials zwischen Sieb- und Ringelektrode.

Durch Anlegen eines Vakuums wird die Probe in die Messzelle eingesaugt. An der Siebelektrode bildet sich ein Faserpfropfen, der die stationäre Schicht ausbildet. Nach einer gewissen Settlingzeit, in der sich der Pfropfen verfestigt, erzeugt die Vakuumpumpe eine definierte Druckvariation, von ca. -0,2 auf -0,4 bar. Dadurch entsteht eine oszillierende Flüssigkeitsströmung der wässrigen Phase durch den Pfropfen. Die abgescherten Gegenionen induzieren an den Elektroden das Strömungspotenzial mit entsprechendem Vorzeichen.

Der Zellstoff wurde über Nacht in Wasser eingeweicht. Im Blitzmischer wurde der eingeweichte Zellstoff 10 min homogenisiert (Die Zellstoffsuspension muss in einem Stoffdichtebereich von 1-5% liegen), danach überführte man den Faserstoff in ein 250 ml Becherglas und dann die Füllstoff und Polymeradditive unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Entwässerungsmessung (vgl. 6.2.4) angegeben. Anschließend wurde das Becherglas unter das Steigrohr gestellt, das Vakuum angeschaltet und die Faserstoffsuspension in das Rohr gesaugt. Nach 40-60 Sekunden hat sich an der Siebelektrode ein Faserpfropfen ausgebildet. Danach wurde die Messung aktiviert und das Strommpotenzial, die Leitfähigkeit und die Druckdifferenz ermittelt. Unter Verwendung der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung wurde aus diesen Messwerten das Zetapotenzial berechnet.

Das Zetapotenzial an der Faseroberfläche lässt sich mit folgender Formel 7 berechnen:

$$\zeta \equiv \frac{4 * \pi * \eta * \chi * U}{\varepsilon * \Delta p} * G$$

mit : ζ = Zetapotenzial (V)
 η = Viskosität der Probe (Pas)
 χ = elektrische Leitfähigkeit (S / m)
 U = Strömungspotenzial (V)
 ε = Dielektrizitätskonstante (F/m)
 Δp = Druckdifferenz (Pa)
 G = Gerätefaktor

Formel 7 Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung

Zur Berechnung des Messwertes werden im SZP 04 für die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität die Literaturwerte für Wasser verwendet.

6.2.8. Flockungsmessung durch Rückstreuung mit fokussiertem Strahl bzw. Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM®)

Zur Echtzeitüberwachung der Aggregation des Füllstoffes und der Faser-Füllstoffflockung in einer strömenden Faserstoffsuspension wurde ein Flockentester der Firma Lasentec FBRM® [119] eingesetzt. Damit wurde der Einfluss verschiedener Retentionssysteme auf die Anzahl und Größe der Faser-Füllstoffflocken und Füllstoffsaggregate bestimmt.

Der Methode liegt folgendes Messprinzip zu Grunde: Ein Laserstrahl wird durch ein Sondenfenster hindurch stark fokussiert und tastet längs einer Kreisbahn mit hoher Geschwindigkeit einzelne Partikel oder Partikelstrukturen ab, die sich am Sondenfenster vorbeibewegen.

Sobald der fokussierte Laserstrahl die Kante eines Partikels überstreicht, wird Licht vom Partikel zurückgestreut. Diese Rückstreuung dauert an, bis der Laserstrahl die gegenüberliegende Kante des Partikels erreicht. Die Rückstreuung wird durch die FBRM®-Optik erfasst und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Ein spezieller Diskriminator bestimmt daraus die Zeitdauer der Rückstreuung. Diese Zeitdauer wird mit der Scan-Geschwindigkeit multipliziert und ergibt eine Querschnitt-Länge des Teilchens.

Die Messzelle des FBRM®-Geräts ist in Abbildung 114 dargestellt. Diese Länge ist eine Sehnenlänge. Eine Sehnenlänge ist die direkte Verbindung zwischen zwei beliebigen Punkten am Rand eines Partikels oder einer Partikelstruktur (Aglomerat).

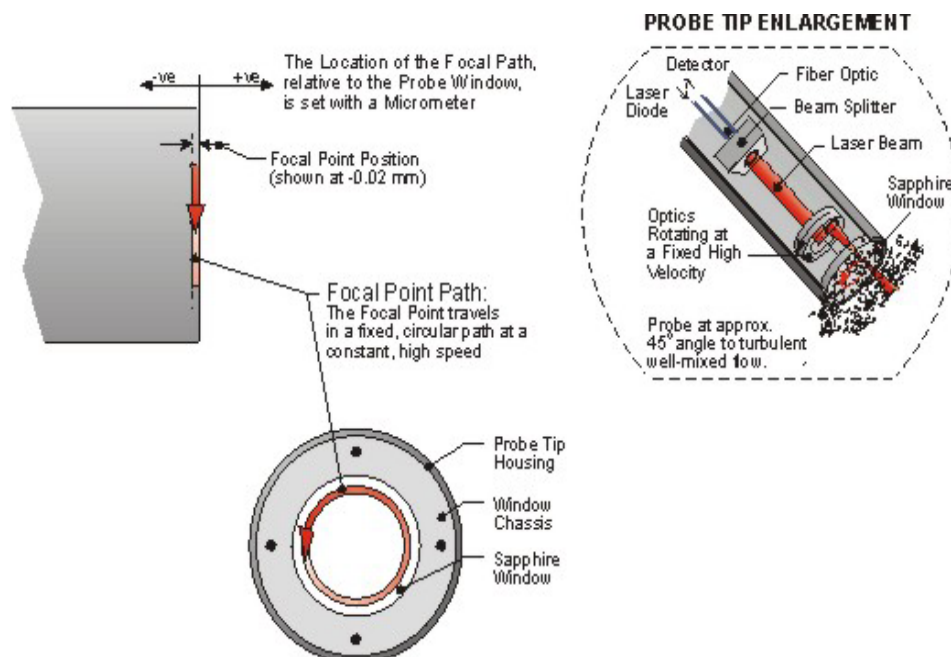


Abbildung 114: Messanordnung der FBRM®-Methode mit Darstellung des Sondenkopfes

Hunderttausende Sehnenlängen werden pro Sekunde gemessen. Daraus resultiert eine Zahlenverteilung von Sehnenlängen (gezählte Anzahl pro Sekunde aufgeteilt in 1000 lineare Größenkanäle). In Abbildung 115 ist gezeigt, was unter der Sehnenlänge zu verstehen ist:

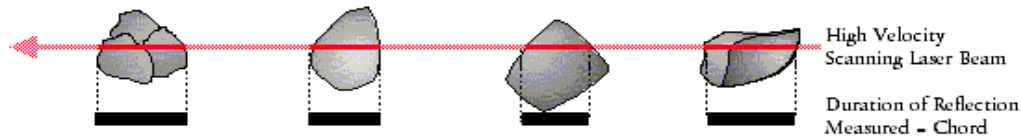


Abbildung 115 :Schematische Darstellung von Sehnenlängen, die durch die FBRM[®]-Methode erfasst werden

Die Sehnenlängenverteilung ist ein genaues und empfindliches Mittel um gleichzeitig Veränderungen der Partikelabmessungen bzw. deren Häufigkeiten zu erfassen. Außerdem wird für die Auswertung keine spezielle Partikelform angenommen. Die Sehnenlängenverteilung ist einzigartig für eine gegebene Verteilung von Partikelgröße und -Form. Falls die Partikelform aller Partikel gleich ist, dann bedeuten Veränderungen der Sehnenlängenverteilung einzig eine Veränderung von Partikeldimension und Anzahl. Wenn die sich die Form ebenfalls ändert, kann diese Information typischerweise herausgefiltert oder verstärkt werden, je nach dem Ziel der Auswertung [120].

Die Bestimmung wurde an Kiefern-Fichten-Sulfatzellstoff-, TMP- und Deinkingstoff suspensionen durchgeführt. Es wurde 16 g otro Faserstoff über Nacht in 250 ml deion. Wasser eingeweicht. Anschließend wurde der Zellstoff mit der Jokro-Mühle gemahlen und desintegriert. Der Inhalt von zwei Mahlbüchsen wird in den Verteiler überführt und auf 12,6 l mit Leitungswasser aufgefüllt. Für jede FBRM[®]-Untersuchung werden 3 Liter dieser Faserstoffsuspension entnommen. Danach wird der Sensor eingeschaltet und die Messdaten in eine Datei gespeichert. Anschließend wird die Additivkomponente zudosiert, mit dem Rührer bei 750 rpm gerührt. Je nach Versuch wird nach 20 s die zweite Komponente zugegeben. Nach insgesamt 300 s werden Sensor und Rührer ausgeschaltet. In Abbildung 116 sind die apparativen Komponenten der FBRM[®]-Messmethode zusammengestellt.

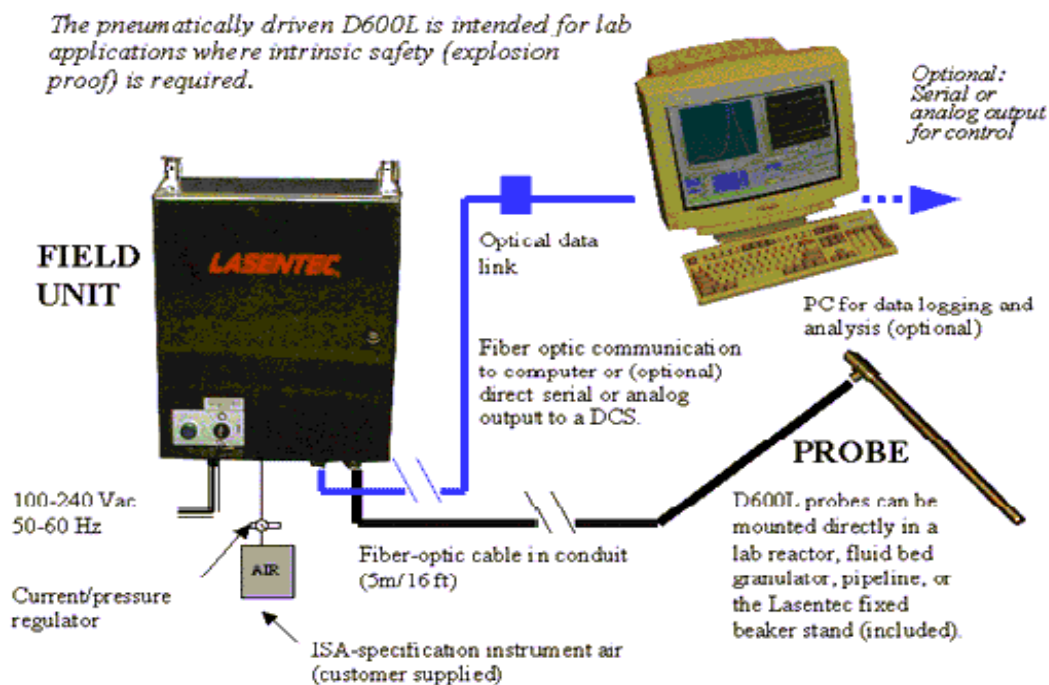


Abbildung 116: Aufbau des FBRM[®] Flockentesters

6.2.9. Bestimmung der Blattstruktur

6.2.9.1. Bestimmung der Füllstoffverteilung im Blatt mittels eines modifizierten Burnout-Tests und anschließender Bildanalyse

Die grundsätzlichen Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von Füllstoffclustern und von Faser-Füllstoff-Flocken wurden durch Untersuchungen der Füllstoffverteilung im Blatt beurteilt, die durch einen modifizierten Burnout-Test bestimmt wurden, der anschließend bildanalytisch ausgewertet wurde.

Die Grundlage für diese Methode ist die Bestimmung von Weissepunkten mittels einer modifizierten Software (Schmutzpunktbestimmungs-Methode des TUD-Instituts für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik)[94], und einer statistischen Auswertung von flächenäquivalenten, kreisförmigen, weißen Flächen. Auf diese Weise wurde eine „mittlere Füllstoffclustergöße (MFC)“ bestimmt, die die Wirkung jedes Retentionssystem beschreiben kann.

Aus den Daten der Bildanalyse, konnte zusätzlich die Zahl und die Größe der Weißflächen der Füllstoffcluster, die unter Verwendung der Retentionssystemen gebildet werden, ermittelt werden [121].

Von den zu untersuchenden Papierblättern wird eine Durchschnittsprobe (min. Oberfläche 25cm²) entnommen. Man legt die Papierblätter in einen Glaskasten mit Deckel (z.B. Petrischalen STERIPLAN[®]), danach wird die Papierprobe mit 250 ml der Burnout-Testlösung abdeckt. Die Lösung besteht aus 500 ml Ammoniumchloridlösung (25g/l Ammoniumchlorid in einer 50:50 Volumenprozentmischung aus Iso-Propanol und Wasser) mit 500 ml Ammoniumsulfatlösung (25g/l Ammoniumsulfat in einer 50:50 Volumenprozentmischung aus Iso-Propanol und Wasser) aus [122,123]. Die durchtränkte Probe wird anschließend getrocknet (im Trockenschrank) und danach etwa 5 bis 8 min in einen Ofen gelegt, der auf 225°C aufgeheizt wurde. Hierbei kommt es zur Verkohlung der Cellulose, so dass das Rohpapier dann schwarz erscheint [107].

Die so vorbereiteten Proben werden in einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 100 kg/cm² zu Verbesserung der Stabilität und Planlage gepresst. Danach wird die Bildanalyse durchgeführt.

Die Beleuchtung des Probeblatts erfolgt im Auflicht. Für die Aufnahme der Bilder und zur Analyse der Füllstoffverteilung wird eine digitale Schwarzweißkamera benutzt, die auf einem Mikroskop montiert ist. So können auch kleine Strukturen erfasst werden. Das Analogsignal der Kamera wird über eine Bildverarbeitungskarte digitalisiert.

Die Bildinformation liegt anschließend im Rechner in Form einer Bildmatrix mit üblicherweise 512 * 512 Bildpunkten (Pixel) vor. Die Helligkeit des Bildes wird in Grauwerte umgesetzt. Damit wird jeder Punkt eines Bildes durch seinen Ort (Bildpunkt) und seinen Grauwert definiert.

Zur Ermittlung der Grauwertpunkte wurden zunächst die Schwarzpunkte und Weißpunkte definiert. Dies erfolgt, indem zunächst ein Papier gemessen wird, welches mittels der modifizierten Burnout-Methode behandelt wurde, aber keinen Füllstoff enthält. Die so erhaltene dunkle Oberfläche wird als schwarz definiert. Über den üblicherweise bekannten Weißgrad des eingesetzten Füllstoffs wird nun noch die weiße Oberfläche bzw. ein Weißpunkt definiert.

Um die weißen Punkte der Grauwertbilder zu bestimmen, werden die Bilder aufgenommen und bei einer sogenannten „Bildsegmentierung“ wird ein Schwellenwert bestimmt, oberhalb dessen werden die Grauwerte gleich den Weißpunkten und unterhalb dessen sind die Grauwerte gleich den Schwarzpunkten bzw. des Untergrunds gewertet.

Die Füllstoffverteilung ist durch Fläche, Umfang und Anzahl der Weißpunkte beschrieben. Nach einer Parameterklassifikation oder einem Mustererkennungsprozess (Halbwertsbreitebestimmung) bekommt man als Ergebnis eine quantitative Objekt- (Mittlerwertcluster) oder Szenenbeschreibung (Verteilungskurve). Jede Messung der Papieroberfläche wird 19 mal wiederholt. Das Programm errechnet daraus einen Gesamtflächenmittelwert und eine kreisstatistische Auswertung der Weißpunkte bzw. des Füllstoffs.

Aus der Anzahl der Weißpunkte wird eine Verteilungskurve (bzw. Histogramm) für jede Papierprobe errechnet. Durch diese Verteilungskurve wird eine polynomische Trendlinie gelegt, aus der die Halbwertsbreite bestimmt werden kann.

Durch die Halbwertsbreite kann die Füllstoffclusterverteilung beschrieben werden. Je größer dieser Wert ist, desto größer ist die statistische Füllstoffoberfläche.

In der folgenden Abbildung 117 sind die Laborblätter vor und nach Anwendung des modifizierten Burnout-Tests dargestellt.

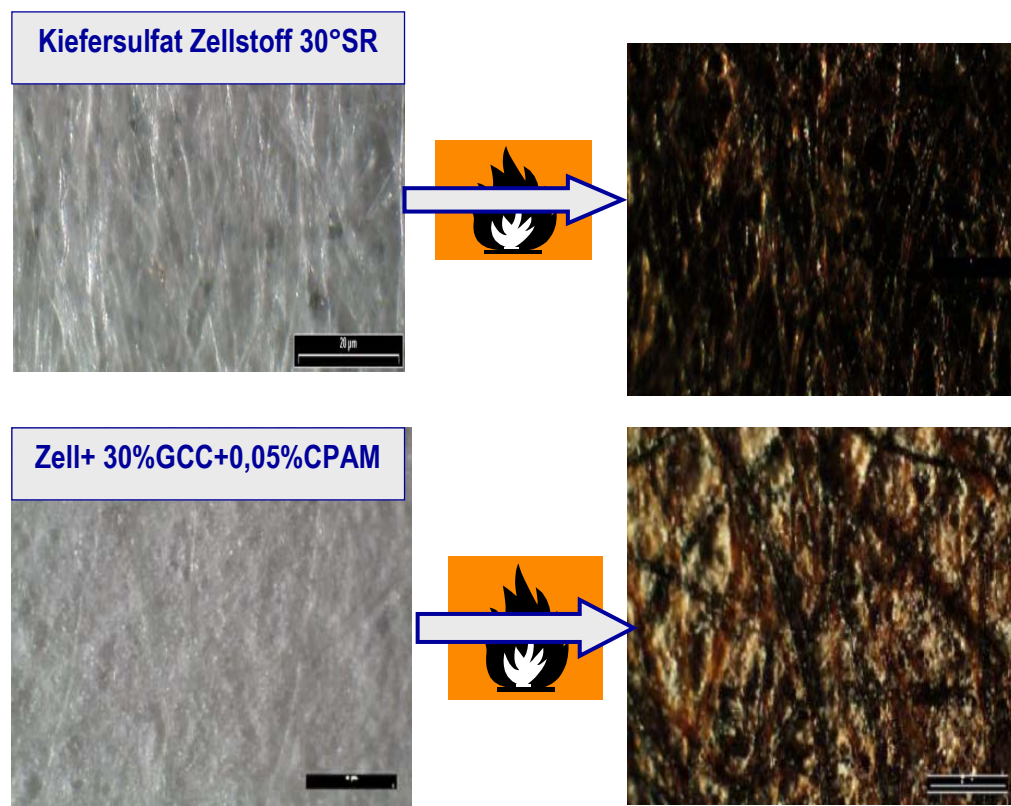


Abbildung 117: Darstellung der Probenblätter vor und nach Anwendung des modifizierten Burnout-Tests

Die Bilder zeigen ein nur aus Zellstoff bestehendes Laborblatt und eines, aus Zellstoff mit Füllstoff, bei dem als Retentionsmittel 0.03% an kationischem Polyacrylamid zugegeben wurde.

6.2.9.2. Bestimmung der Luftdurchlässigkeit („Porosität“)

Die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit erfolgte nach der Bendtsen- Methode im Einklang mit DIN 53120 [108].

Die Luftdurchlässigkeit LD (Bendtsen) wird aus der Größe des Luftstromes V in ml/min errechnet, der unter Überdruck Δp von 1,47 kPa senkrecht eine kreisrunde Fläche A von 10 cm² der Probe durchdringt und in $\mu\text{m} / (\text{Pa}\cdot\text{s})$ angegeben. Die Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen wird nach Formel 8 berechnet.

$$\text{LD (Bendtsen)} = \frac{V}{A \cdot \Delta p}$$

Formel 8 Gleichung Luftdurchlässigkeit LD (Bendtsen)

Die Messung erfolgte an nach DIN EN 20187 klimatisierten Proben [124]. Es wurden jeweils 10 Proben vermessen und daraus der Mittelwert gebildet.

6.2.10. Papiertechnische Untersuchungen

6.2.10.1. Blattbildung

Die papiertechnischen Untersuchungen wurden an Laborblättern durchgeführt, die nach dem Zellcheming-Merkblatt V/8/76 hergestellt wurden [109]. Der Kiefernfüchtensulfatzellstoff wurde mit der Jokro-Mühle bis zu einem SR-Wert von 30°SR gemahlen [110-125]. Der gemahlene 16 g (otro) Zellstoff aus einer Mahlbüchse wurde mit 2 l deionisiertem Wassers 2 min desintegriert und anschließend, ebenfalls mit deionisiertem Wasser, im Verteiler zu einer 0,25 %-igen Suspension verdünnt (Auffüllen auf 6,8 l). Von dieser Suspension wurde für die Herstellung eines Blattes jeweils 1 l entnommen und mit dem Blitzmischer (Stufe 6) gemischt. Dabei wurde zunächst der Füllstoff, dann das erste Polymer hinzugefügt und nach 20 s das zweite Polymer zudosiert. Nach Zugabe der zweiten Komponente wurde dann die Suspension nochmals 15 s mit dem Blitzmischer bei Stufe 6 gerührt und dann in den Blattbildner überführt. Aus technischen Gründen wurde der Blattbildner nicht mit deionisiertem Wasser, sondern mit Leitungswasser betrieben. Abschließend wurden die Laborblätter in einem speziellen Blatttrockner unter Vakuum bei 95°C getrocknet.

6.2.10.2. Klimatisierung der Blätter

Bevor an den Laborblättern die eigentlichen papiertechnischen Untersuchungen durchgeführt wurden, sind sie zuvor im Einklang mit DIN EN 20187 mindestens 72 h bei einer Temperatur von 23 °C und einer Luftfeuchte von 50 % gelagert worden [124].

6.2.10.3. Bestimmung der flächenbezogenen Masse

Die flächenbezogene Masse wurde nach der Norm DIN EN ISO 536 [126] bestimmt. Dazu wurden insgesamt jeweils 5 Blätter mindestens 1 Tag bei Normklima (23°C, 50 %

rel. Luftfeuchte) gelagert [124]. Die Blätter wurden auf 0,01 mg genau gewogen und die flächenbezogene Masse wurde nach Formel 9 berechnet:

$$g = \frac{m}{A} \cdot 10000$$

g = flächenbezogene Masse

m = durchschnittliche Masse der Probe in g

A = durchschnittliche Fläche der Probe in cm²

Formel 9 Bestimmung der flächenbezogenen Masse

6.2.10.4. Bestimmung der geometrischen Blattparameter

Die Bestimmung der mittleren Dicke, der Rohdichte sowie des spezifischen Volumens erfolgte nach DIN EN – 20534 [127].

6.2.10.5. Mechanische Eigenschaften

6.2.10.5.1. Bestimmung der Reißlänge

Die Reißlänge R ist die Länge eines Streifens von beliebiger, aber an allen Stellen gleicher Breite und Dicke, bei der er, an einem Ende aufgehängt gedacht, infolge seines Eigengewichtes am Aufhängepunkt abreißen würde.

Der Reißlänge wurde aus der Bruchkraft errechnet, die mit Hilfe des Gerätes SE 063 der Fa. Lorentzen und Wettre bestimmt wurde. Die Messung wurde an klimatisierten Proben nach DIN 53112 durchgeführt [29]. Hierzu wurden Laborblätter in 15 mm breite Streifen geschnitten, die mit einer Länge von 100 mm in das Gerätes eingespannt und dort gemessen wurden. Die Zeit bis zum Zerreißen des Streifens soll laut Norm $20 \text{ s} \pm 5 \text{ s}$ betragen, weshalb die Geschwindigkeit der Zugvorrichtung jeweils entsprechend eingestellt wurde. Pro Blattprobe wurden 10 Streifen gemessen.

6.2.10.5.2. Bestimmung der Bruchkraft

Der Bruchwiderstand wurde mit Hilfe des Gerätes SE 063 der Fa. Lorentzen und Wettre bestimmt. Die Messung wurde an klimatisierten Proben nach DIN 53112 durchgeführt [29]. Die Bruchkraft ist die im Zugversuch gemessene Kraft im Augenblick des Bruchs der Probe. Vorbereitung und Durchführung des Tests sind gleich wie bei der Bestimmung der Reißlänge (vgl. Abschnitt 6.2.10.5.1).

6.2.10.6. Optische Eigenschaften

6.2.10.6.1. Weißgrad

Der Weißgrad wurde nach Tappi T452 om-92 bei einer Wellenlänge von $\lambda = 457 \text{ nm}$ gemessen [128].

Als Weißstandard diente bei allen Bestimmungen Bariumsulfat [129].

6.2.10.6.2. *Opazität*

Die Opazität wurde mit einem handelsüblichen Gerät (Elrepho 2000) bestimmt.

Die Opazität wurde nach DIN 53146 gemessen [130]. Es wurde Bariumsulfat nach DIN – EN-5033 als Weißstandard angewendet [129].

6.2.10.7. **Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Die Aufnahmen wurden an Laborblättern mit Füllstoff und mit unterschiedlichen Retentionssystemen durchgeführt. Die Proben wurden mittels Grafitklebstoff auf dem Objektträger befestigt. Danach wurde der Objektträger in eine Bedampfungsapparatur überführt und dort 2 min bei einem Strom von 15mA und einem Druck von 200 mTorr mit Gold bedampft. Anschließend wurde der Probenteller in das REM eingebracht. Das Mikroskop wurde evakuiert und die REM-Bilder wurden aufgenommen. In jedem Bild ist die Beschleunigungsspannung in kV und der Kathodenstrom in μA angezeigt.

7. Zusammenfassung

Um im Papier die geforderten optischen Eigenschaften zu erreichen, müssen stark streuende mineralische Füllstoffe in das Faservlies eingebaut werden. Dies ist unter den Bedingungen des technischen Herstellprozesses nur mit Hilfe von Polymeren möglich, die als Retentions- bzw. Fixiermittel dienen. Die Retentionssysteme sind im Wesentlichen hochmolekulare kationische Polymere, die auch noch andere Komponenten enthalten können.

Diese Systeme bilden Flocken, in denen sowohl Faser- als auch Füllstoffe eingelagert sind. Die Struktur der sich während der Vliesbildung bildenden Flocken ist entscheidend für alle wichtigen Eigenschaften des Papiers.

Die Aufgabe der Untersuchungen bestand darin, aufzuklären, welche makromolekularen Parameter die Art der Flockenbildung steuern und in welcher Weise sie sich auf die Flockenstruktur auswirken. Dabei muss noch berücksichtigt werden, dass neben den Retentionsmitteln auch noch andere Polymere beispielsweise Stärke zur Verbesserung der Trockenfestigkeiten eingesetzt werden. Dies ist besonders deswegen unverzichtbar, weil durch den Füllstoff die Papierfestigkeit beeinträchtigt wird.

Für die Untersuchungen wurden einfache und komplexe praktisch eingesetzte Retentionssysteme ausgewählt und schrittweise deren Wirkung auf die Bildung von Flocken mit Fasern und Füllstoffen untersucht. Insbesondere wurde ein Augenmerk auf das Entstehen dichter Füllstoffflocken („Cluster“) gelegt, weil deren Vorhandensein sich stark auf die spezifische Wirksamkeit des Füllstoffs und auf die mechanische Festigkeit des Papierblatts auswirkt.

Dazu wurde zunächst die Flockenbildung in der Faserstoffsuspension verfolgt, wobei zur Charakterisierung der Flockenstruktur verschiedene Methoden (Entwässerungsgeschwindigkeit, Sedimentationsverhalten, Lichtdurchlässigkeit) herangezogen wurden. Zur Charakterisierung der Füllstoffverteilung im Papier wurde eine eigene Methode entwickelt, die es gestattet, das Ausmaß der Bildung von Füllstoffclustern zu bestimmen. Dabei erwies sich, dass Polyacrylamide stärker flockend wirkten als Polyethylenimin oder Polyvinylamin. Kationische Stärke bewirkt eine mittelstarke Flockenbildung. Die von Stärke erzeugten Füllstoffflocken sind weniger kompakt als diejenigen, die durch kationisches Polyacrylamid zustande kommen.

Einfluss von Molmasse und Ladungsdichte auf die Suspensions-eigenschaften und das Flockungsverhalten wurden für verschiedene Polymersysteme bewertet. Dazu wurde in jedem Fall ein möglicher Mechanismus der Flockung in der Faser-Füllstoff-Suspension vorgeschlagen.

Die untersuchten Retentionssysteme führten zu verschiedenen Füllstoffverteilungen, wobei die Füllstoff-Clusterung im gebildeten Papierblatt mit der Bildung von Flocken in der Stoffsuspension korreliert werden konnte. Die Papierstruktur wird auch noch erheblich durch den Gesamtfüllstoffgehalt beeinflusst, der wiederum von der Menge an eingesetztem Füllstoff und von der Dosierung und Wirksamkeit des Retentionssystems abhängt. Je höher der Grad an Clusterbildung, desto geringer wird die spezifische Wirkung des Füllstoffs auf

die Opazität, andererseits wird aber auch der negative Einfluss auf die Festigkeit weniger bedeutsam.

Aufgrund der Ergebnisse wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Flockenbildung in der Fasersuspension und die davon Abhängigkeit der Papierstruktur erklärt. Dabei erwies sich insbesondere die Ladungsbilanz der eingesetzten Komponenten, bzw. deren wirksame Oberflächenladung (Zeta-Potenzial) als ein entscheidender Faktor. Allgemein muss allerdings festgestellt werden, dass die bisher eingesetzten Retentionssysteme nicht zu einer idealen Füllstoffverteilung führen, die sowohl eine hohe optische Wirkung gewährleistet als auch die mechanischen Eigenschaften nur minimal beeinträchtigt. Die gefundenen Ergebnisse können aber dazu dienen, eine Strategie für in dieser Hinsicht leistungsfähigere Retentionssysteme zu entwickeln.

8. Literaturverzeichnis

1. J. Weigl and G. Schweizer, *Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualitätseigenschaften gefüllter Papiere durch Einsatz von Polymeren*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1978. **106**(23 / 24): p. 895.
2. H. Stark and R. Eichenger, *Einfluss des Füllstoffes auf die Papierfestigkeit*. Zellstoff und Papier, 1990. **34**(4): p. 124 - 129.
3. PTS, *Einsparung von Titandioxid-Füllstoff durch Optimierung der Pigmentverteilung im Papier*. 1999, AiF-Forschungsvorhaben 10787: München.
4. T. Katsura and K. Murakami, *How filler distribution affects paper properties (1) Analysis of cross sectional structure for filler loaded papers*. Japan Tappi, 1986. **40**(07): p. 663.
5. T. Katsura and K. Murakami, *How filler distribution affects paper properties, (4) The influence of a retention aids on structure and properties of paper*. Japan Tappi, 1987. **41**(2): p. 161.
6. J. Weigl and E. Ritter, *Die Bedeutung der Teilchengroße und -form von Füllstoffen sowie deren Verteilung bei der SC- Papierherstellung*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1995. **123**(17): p. 739 - 747.
7. S. Mabee and R. Harvey. *Filler Flocculation Technology - Increasing Sheet Filler Content Without Loss in Strenght or Runnability Parameters*. in *TAPPI Papermaker Conference and Trade Fair*. 2000.
8. VDP, *Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie*. 2005, VDP: Bonn. p. 47.
9. L. Götsching, *Papier Lexikon*. Papier Lexikon, ed. C. Katz. Vol. 2. 1999: DBW. 507-508.
10. E. Gruber, *Chemische Technologie des Zellstoffs und Papiers*, in *Vorlesungsmuskript*. 2002: Darmstadt. p. <http://www.cellulose-papier.chemie.tu-darmstadt.de/>.
11. J. Boss, et al., *Das Papierbuch*, ed. E.P.P. b.v. 1999, DB Houten. 608.
12. J. Gess, *Retention of Fines & Filler During Papermaking*. 1998, Atlanta: TAPPI PRESS. 357.
13. F. Linhart, *Eine dimensionalanalytische Betrachtung über die Wirkungsweise von Retentionsmitteln*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1989. **117**(10): p. 405 - 412.
14. F. Linhart, *PTS Seminar*. 1992, PTS: München. p. Teil II (7-1)-(7-28).
15. JG. Penniman, *Analazing a new chemical approach to system stability in newsprint*. Paper Trade Journal, 1981. **Nr 7**: p. 34-35.
16. VDP, *Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie*. 2005, VDP: Bonn. p. 46-50.
17. O. Au and K. Johanson, *The Use of cationic Starch and Anionic Colloidal Silica in Waste*. Pul & Paper Canada, 1993. **94:6**: p. 55-58.
18. D. Glittenberg, *Stärke - Ein wandlungsfähiger, nachwachsender Rohstoff für die Papierindutrie Teil II*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2001. **22**: p. 1508-1517.
19. T. Dintelmann, *Untersuchungen zum Einsatz von granulären Stärkenprodukten bei der Herstellung von Papier*, in *Chemie*. 1999, Technischen Universität Graz: Darmstadt. p. 169.
20. W. Scott, *Wet end Chemistry*, ed. T. Press. 1996, Atlanta. 185.

21. E. Gruber, *Retentionssysteme mit fragmentierten Stärken in PTS Symposium: Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung*. 2002, PTS. p. 8-3.
22. D. Nagel, *Fragmentierte Stärke für die Verbesserung der optischen und mechanischen Eigenschaften von Papieren mit niedrigen Flächengewichten*. 2001, TU Darmstadt: Darmstadt. p. 67.
23. F. Linhart and W. Auhorn, *Polyvinylamin- Eine neue Klasse von Polymeren für die Papierherstellung mit umweltfreundlichen Eigenschaftsprofil*. Das Papier, 1992. **Heft 10A**: p. V38-V45.
24. A. Stange and W. Auhorn, *Maßgeschneiderte Leistungsprofile durch die flexible Struktur der Polyvinylamine*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1999. **8**: p. 511-518.
25. A. Blanco, C. Negro, and J. Tijero, *Developments in Flocculation*. 2001, Pira International. p. 151.
26. N. Pauler, *Optische Eigenschaften von Papier*, ed. A.L. Wettre. 1998, Östervåla, Sweden. 89.
27. V. Bobacka, J. Näsman, and D. Eklund, *Interactions Between Cationic Starch and Anionisch Trasc of a Peroxide-Bleached TMP at Different Salt Concentrations*. Journal of Pulp and Paper Science, 1998. **24 N.3 March**: p. 78-81.
28. J. Weigl, HG. Völkel, and R. Grenz, *Erhöhung des Holzstoff bzw. Füllstoffgehaltes von LLWC-Streichroh-papier ohne Festigkeitsverlust*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1994. **122(14)**: p. 562.
29. DIN-53-112, *Prüfung von Papier und Pappe : Zugversuch*. 1985.
30. J. Gregory, *The Effect of Cationic Polymers on the Colloidal Stability of Latex Particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. **55(1)**: p. 35-44.
31. B. Dobiás, X. Qiu, and W. von Rybinski, *Solid-Liquid Dispersions*. Surfactant Science Series, ed. A.T. Hubbard. Vol. 81. 1999, New York. 562.
32. J. Unbehend, *Wet-End Chemistry of Retention, Drainage and Formation Aids*, in *Pulp and Paper Manufacture*, T. Press, Editor. 1992: Bethlehem, PA. p. 112-157.
33. D. Eklund and T. Lindström, *VII. Retention and Dewatering*, in *Paper chemistry : an introduction*, D.P.S. Publications, Editor. 1991. p. 145-191.
34. J. Roberts, *Paper Chemistry*, ed. J. Roberts. 1991, Glasgow: Blackie Academic & Professional. 267.
35. L. Sandoval, et al., *Potencial Zeta como herramienta para determinar la aglomeracion de las particulas en la reduccion del volumen del lodo a disponer*. 1996, Instituto Mexicano de Tecnologia del gua: Morelos. p. 1-15.
36. A. Gibbs and R. Pelton, *Effect of PEO Molecular Weight on the Flocculation and Result FLoc Properties of Polymer-Induced PCC Flocs*. Journal of Pulp and Paper Science, 1999. **25 N. 7 July**: p. 267-271.
37. D. Horn and F. Linhart, *Retention aids*, in *Paper Chemistry*, J. Roberts, Editor. 1996, Blackie Academic & Professional. p. 64-83.
38. M. Minot, J. van der Linde Ab, and J. Lyklema, *Streaming potential and conductivity of latex plugs in different electrolytes*. J. Colloid Interface Science, 1998. **203**: p. 177-188.
39. J. Gregory, *Rates of Flocculation of Latex Particles by Cationic Polymers*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. **42(2)**: p. 448-456.
40. D. Horn. *Polymerdispersionen und organische Polyelektrolyte - Physikalische Aspekte ihrer anwendungstechnischen Wirkung*. in *Deutsche Physikalische*

- Gesellschaft e. V. (DPG) E-Verhandlungen 1997 Fachverband PO. 1997: BASF Aktiengesellschaft.*
41. M. Blanco, J. Tijero, and A. Hooimeijer. *Study of Flocculation in Papermaking*. in *TAPPI Papermakers Conference 1995*. 1995.
 42. G. Fleer and J. Lyklema, *Polymer Adsorption and Its Effect on the Stability of Hydrophobic Colloids . Part II The Flocculation Process as Studied with the Silver Iodide-Polyvinyl Alcohol System*. Journal of Colloid and Interface Science, 1973. **46**(1): p. 1-12.
 43. G. Fleer and J. Lyklema, *Polymer Adsorption and Its Effect on the Stability of Hydrophobic Colloids . Part III Kinetics of the Flocculation of Silver Iodide Sols*. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. **55**(1): p. 228-238.
 44. K. Britt, A. Dillon, and L. Evans, *Sortion and Flocculation Mechanisms in Paper Stock Systems*. Tappi Journal, 1977. **60 N. 7 July**: p. 102-104.
 45. L. Wågberg, et al., *Detection of polymer induced flocculation of cellulosic fibres by image analysis*. Nordic Pulp and paper Research Journal, 1999. **14**(3): p. 247-255.
 46. D. Li, et al., *Flocculation of dilute titanium dioxide suspensions by graft cationic polyelectrolytes*. J. Colloid Polymer Science, 1999. **277**: p. 108-114.
 47. M. Ma and S. Zhu, *Grafting polyelectrolytes onto polyacrylamide for flocculation and sludge dewatering*. J. Colloid Polymer Science, 1999. **277**: p. 123-129.
 48. J. Weigl, M. Zeuner, and H.L. Baumgarten, *Wirkungsweise und verfahrenstechnische sowie wirtschaftliche Aspekte der Vorbehandlung von Füllstoffen für holzhaltige Druckpapiere*. Das Papier, 1981. **35**(10A): p. V46-55.
 49. B. Krogerus, *Laboratory testing of retention and drainage*, in *Papermaking Science and Technology*, L. Neimo, Editor. 1999, Finnish Engineers' Association and TAPPI: Jyväskylä. p. 82-93.
 50. D. Kratochvil, B. Alince, and T. VAN DE VEN, *Flocculation of Clay Particles with Poorly and Well-Dissolved Polyethylene Oxide*. Journal of Pulp and Paper Science, 1999. **25 N-9 September**: p. 331-335.
 51. M. Reiter, *Untersuchungen zur Flokkulation im Zylinderrührreaktor und im Durchströmten Rohr*, in *Verfahrenstechnik*. 1983, Technische Universität Berlin: Berlin. p. 109.
 52. R. Kerekes. *Pulp Floc Behaviour in Entry Flow to Constrictions*. in *Papermakers Conference*. 1983. 1-11: Tappi.
 53. R.A. Stratton. *Effect of Agitation on Polymer Additives*. in *Papermakers Conference, Tappi Proceedings*. 1983.
 54. A.I. Clemencon and A. Gerli, *The effect of flocculant/microparticles retention programs on floc properties*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1999. **14 N. 1**: p. 23-29.
 55. L. Eriksson and B. Alm, *Effects of polyelectrolyte characteristics and flocculation conditions on fine particle flocs properties*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1993. **1**: p. 153-159.
 56. O. Jokinen and K. Ebeling, *Flocculation tendency of papermaking fibres*. Paperi Ja Puu, 1985. **5**: p. 317-325.
 57. L. Wågberg, et al. *On the Mechanism Behind Flocculation by Microparticle Retention Aids system*. in *Papermakers Conference*. 1995.
 58. H. Tanaka and L. Ödber, *Transfer of cationic retention aid from fibers to fine particles and cleavage of polymer chains under wet-end papermaking conditions*. Tappi Journal, 1993. **76 N. 5**: p. 157-163.

59. T. Lindström and G. Glad-Nordmark, *J. Colloid Interface Science*, 1984. **97**: p. 62.
60. B. Krogerus, *Fillers and Pigments*, in *Papermaking Science and Technology*, L. Neimo, Editor. 1999, Finnish Engineers' Association and TAPPI: Jyväskylä. p. 117-149.
61. H. Stark, R. Eichenger, and W. Stecher, *Einfluss der Füllstoffeigenschaften auf die Retention und die Blattfestigkeit*. Wochenblatt für papierfabrikation, 1984. **11/12**: p. 409-415.
62. R. Bown, G. O'Neill, and I. Bleakey, *Füllstoffe für SC-Zeitschriftenpapier für Offset*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1987. **7**: p. 298-302.
63. L. Wågberg, *A device for measuring the kinetics of flocculation following polymer addition in turbulent fiber suspensions*. Svensk papperstidning, 1985. **6**: p. R48-R56.
64. B. Krogerus, *Dynamic flocculation studies on fibre fines and filler clay*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1993. **1**: p. 135-140.
65. L. Wågberg and D. Solberg, *Adsorption and Flocculation of Cationic polyacrylamide and Colloidal Silica - Kinetic Aspects*. Das Papier, 2002. **12**: p. 146-150.
66. F. Onabe and C. Sohn, *Applications of flow visualization techniques in flocculation analysis*: Tokyo. p. 1547-1565.
67. R. Gill, *Interactions between polymers and precipitated calcium carbonate filler*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1993. **1**: p. 167-169.
68. I. Van-Ditshuizen, *Focused Beam Reflectance Measurement - A study for applications in papermaking*. 1998, Delft University of Technology: Delft. p. 1-90.
69. A. Gerli, B. Bruce, and M. Strand, *The use of a flocculation sensor as a predictive tool for paper machine retention program performance*. 1999, Nalco Europe: Naperville. p. 1-19.
70. A. Blanco, et al., *Polymer optimization in paper mills by means of a particle size analyser : an alternative to zeta potential measurements*. Appita, 1996. **49(2)**: p. 113-116.
71. A. Blanco, et al. *Monitoring Flocculation of Fillers in papermaking*. in *Scientific & Technical Advances in Fillers & Pigments for Papermakers*. 2003. Barcelona, España.
72. S.J. Peng and R. Williams, *Direct Measurement of Floc Breakage in Flowing Suspensions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994. **166**: p. 321-332.
73. J. Alfano, P. Carter, and A. Gerli, *Characterization of the flocculation dynamics in a papermaking system by non-imaging reflectance scanning laser microscopy (SLM)*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1998. **13 N. 2**: p. 159 -165.
74. L. Beghello, et al., *A device for measuring fiber floc sizes in highly turbulent fiber suspensions*. Nordic Pulp and paper Research Journal, 1996(4): p. 249-253.
75. L. Beghello, *Some factors that influence fiber flocculation*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1998. **13(4)**: p. 274 - 279.
76. R. Kerekes and C. Schell, *Effects of fiber length and coarseness pulp flocculation*. Tappi Journal, 1995. **78 N.2**: p. 133-139.
77. R. Kerekes and C. Schell, *Characterization of Fibre Flocculation Regimes by a Crowding Factor*. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1992. **18 N. 1**: p. J32-J39.
78. H. Yan, *Fibre Suspension Flocculation under Simulated Forming Conditions*, in *Department of Fibre and Polymer Technology*. 2004, Royal Institute of Technology: Stockholm 2004. p. 55.

79. E. Davydenko and E-W. Unger, *Neue Möglichkeiten zur Bewertung des Fockungsverhaltens von Papierstoffsuspensionen*. Das Papier, 1995. **Heft 2**: p. 51-57.
80. J. Parker and W. Mih, *A New Method for Sectioning and Analyzing Paper in the Transverse Direction*. Tappi Journal, 1964. **47 N. 5**: p. 254-257.
81. M. Patel and R. Triveli, *Variations in strenght and bonding properties of fines from filler, fiber, an their aggregates*. Tappi Journal, 1994. **77 N. 3**: p. 185-192.
82. I. Kajanto, A. Komppa, and R. Ritala, *How formation should be measured and characterized*. Nordic Pulp ad Paper Research Journal, 1989. **3**: p. 219-228.
83. HW. Kropholler and WW. Sampson, *The effect of Fibre Length Distribution on Suspension Crowding*. Journal of Pulp and Paper Science, 2001. **27 N. 9**: p. 301-305.
84. CTJ. Dodson and WW. Sampson, *A model for the retention of particles in evolving fibre networks*. 1997, Manchester University: Manchester. p. 1-14.
85. CTJ. Dodson, Y. Oba, and WW. Sampson, *On the distribution of mass, thickness and density in paper*. Appita, 2001. **54 N. 4**: p. 385-389.
86. WW. Sampson, *The statistical geometry of fractional contact area in random fibre networks*. 2003, Manchester University: Manchester. p. 1-12.
87. WW. Sampson, *A model for fibre contact in planar random fibre networks*. 2003, Manchester University: Manchester. p. 1-20.
88. WW. Sampson, *Sheet Structure*. 2003, Manchester University: Manchester. p. 1-13.
89. CTJ. Dodson and WW. Sampson, *The effect ofpaper formation and grammage on its pore size distribution*. Journal of Pulp and Paper Science, 1996. **22 N. 5**: p. J165-J169.
90. WW. Sampson, *A multiplanar model the pore radius distribution in isotropic near-planar stochastic fibre networks*. 2002, Manchester University: Manchester. p. 1-10.
91. H. Prasst and L. Götsching, *Formation graphischer Papiere*. Das Papier, 1991. **45 Heft 7**: p. 333-347.
92. H. Prasst , T. Greve, and L. Götsching, *Der Bildanalysator und seine Möglichkeiten für die Papieranalytik*. Das Papier, 1986. **40 Heft 4**: p. 141-149.
93. H. Praast and L. Götsching, *Modellierung optischer Eigenschaften von Papier bei Variation seiner Zusammensetzung*. Das Papier, 1996. **5**: p. 221-232.
94. H. Praast, *Bildanalyse - ein Werkzeug für die Halbstoff und Papierprüfung . Teil II*. Das Papier, 1996. **10A**: p. V97-V101.
95. H. Praast, J. Wohlbald, and L. Götsching, *Modellierung mechanischer Eigenschaften von papir bei Variation seiner Stoffzusammensetzung*. Das Papier, 1998. **3**: p. 111-118.
96. H. Praast and L. Götsching, *Flockenorientierung im papier*. Das Papier, 1998. **6**: p. 376-384.
97. B. Jordan, N. Nguyen, and R. Trepanier, *Measuring the particle-size distribution of residual ink in recycled paper*. Tappi Journal, 1993. **76(10)**: p. 110-116.
98. G. Riempp, et al., *Bildanalytische Bestimmung von Schutzpartikeln in Altpapierstoffen Teil I*. Das Papier, 1993. **47(3)**: p. 128-136.
99. G. Riempp, et al., *Bildanalytische Bestimmung von Schutzpartikeln in Altpapierstoffen Teil II*. Das Papier, 1993. **47(4)**: p. 186-191.

100. U. Beck, et al., *Theoretische und praktische Beiträge zur Klärung von Retentionsproblemen*. Wochenblatt für papierfabrikation, 1977. **105**(11/12): p. 391-398.
101. I. Fineman and T. Lindstrom, *Hochgefüllte Feinpapiere*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1985. **16**(1): p. 585-589.
102. G. Gerischer, L.J. Murray, and W.J. Van Wyk, *Improved retention of filler clay by means of pre-flocculation and selective dosing*. Paperi Ja Puu, 1996. **78**(1-2): p. 51-54.
103. D. Eklund and T. Lindström, *Paper chemistry: an introduction*, ed. D.P.S. Publications. 1991, Grankulla, Finland. 305.
104. M. Koppelman and D. Dlugosz, *Optical improvements in lightweight coated paper can be made by modifying base-stock ash*. Tappi Journal, 1986. **February**: p. 46-51.
105. J. Weigl, *Papierfüllstoffe*. Das Papier, 1981. **35**(11): p. 489-499.
106. B. Doiron, *Retention Aid Systems*, in *Papermaking Science and Technology*, L. Neimo, Editor. 1999, Finnish Engineers' Association and TAPPI: Jyväskylä. p. 159-176.
107. B. Jordan and G. O'Neill, *The Burnout test Revisited*. Journal of Pulp and Paper Science, 2000. **26**(4): p. 131-134.
108. DIN-53120, *Bestimmung der Luftdurchlässigkeit*. 1979, Deutsches Institut für Normung e.V. p. 3.
109. Zellcheming-Merkblatt, *Herstellung von Prüfblättern aus Halbstoffen mit Hilfe des Rapid-Köthen-Gerätes*. Zellcheming-Merkblatt V/8/76.
110. Zellcheming-Merkblatt and V/5/60, *Einheitsmethoden für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen, E. Mahlung des Zellstoffes*. 1960.
111. TAPPI, *Tappi Test Method T 261: Fines Fraction of Paper Stock by Wet Screening*. 1994.
112. Paper-Research-Materials, *The Dynamic Drainage Jar*, in *Information Manual*. 1979: Syracuse NY. p. 1-8.
113. DIN-54-370, *Prüfung von Zellstoff, Papier und Pappe: Bestimmung des Glührückstandes*. 1981.
114. M. Gelbrich, *Bestimmung der Entwässerungskinetik von Faserstoffsuspensionen*. 1996, TU Darmstadt: Darmstadt. p. 7.
115. TAL. Enterprises, *Software Wedge for Windows, Version 1.1*.
116. A. Bernal, D. Nagel, and P. Müller, *Bestimmung der Sedimentationskinetik in Fasersuspensionen*. 2004, TU Darmstadt: Darmstadt. p. 8.
117. T.Ott, *Bestimmung der kationischen Oberflächeladung durch Polyelektrolytitration*. 1995, MACNAR: Darmstadt. p. 1-7.
118. J. Gattermayer and M. Köth, *Bestimmung des Zeta-Potentials*. 1999, TU Darmstadt: Darmstadt. p. 4.
119. Lasentec, *FBRM® Brief Method of Measurement*. 2004.
120. A. Health, et al., *Estimating Average Particle Size by Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)*. Part.Part.Syst.Charact., 2002. **19**: p. 84-95.
121. A. Bernal, *Modifizierter Burnout-Test und anschließende Bestimmung der Füllstoffverteilung mittels eines Bildanalysators*. 2002, TU Darmstadt, Nachwachsender Rohstoffen: Darmstadt. p. 1-22.
122. H. Prasst, *Burnout-Test*, in *Papier Lexicon*, C. Katz, Editor. 1999, DBW: Gernsbach. p. 198.

123. R. Dobson. *Burnout, A Coat Weight Determination Test Re-Examined*. in *TAPPI Coating Conference*. 1975.
124. DIN-EN-20187, *Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung*. 1993.
125. ISO-5264-3, *Pulps - Laboratory beating - Part III : Jokro mill method*. 1979.
126. ISO-536, *Papier und Pappe Bestimmung der Flächebezogenen Masse*. 1995, Europäisches Komitee für Normung. p. 4.
127. DIN-EN-20534, *Papier und Pappe : Bestimmung der Dicke und der scheinbaren Stalpeldichte oder scheinbaren Blattdichte*. 1993.
128. T-452 om-92, et al., *Brightness of pulp, paper and paperboard*. 1992.
129. DIN-EN-5033, *Farbmessung. Teil 9: Weißstandard für Farbmessung und Photometrie*. 1982.
130. DIN-53-146, *Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der Opazität*. 1992.
131. P. Müller. *Untersuchungen zur Wechselwirkung vorn Mikropartikelsysteme mit Faserstoffsuspensionen*. TU-Darmstadt , Dissertation .2001 p.153.

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Alexander Bernal Peña

Geburtsdatum: 15.11.1971

Geburtsort: Bogotá, Kolumbien

Familienstand: Verheiratet, keine Kinder

Schulausbildung

1977-1978: Grundschule Escuela Distrital Patio Bonito.

1979-1982: Grundschule Pio XII, in Bogotá Kolumbien

Gymnasium

1983-1988: Colegio distrital Castilla in Bogotá Kolumbien

Studium

07/1989: Beginn des Chemiestudiums an der Universidad Nacional de Colombia in Bogotá, Kolumbien

07/1995: Diplomarbeit zum Thema: „*Nutzung von Pflanzenrückstände bei der Herstellung von Handpapier*“ bei Prof. D. Caceres am Universidad Nacional de Colombia.

03/1997: Abschluss der Diplom-Chemie

Berufserfahrung

1995-1996: Entwicklung und Qualitätskontrolle von Handpapier bei Taller de Papel Manual Zepia. Bogotá. Kolumbien .

01/1997: Qualitätskontrolle in Schmieröllabor bei Texas Petroleum Company in Bogotá. Kolumbien .

04/1998: Peptiden Phasefestessynthese bei der Instituto de Inmunologia, Hospital San Juan de Dios, in Bogotá, Kolumbien.

04/2000: Chemiker Gastwissenschaftler bei der Prof. Dr. G. Jung am Bereich „*Synthese von Antimikrobialeptiden*. “ in der Tübingen Universität. Tübingen, Deutschland.

Promotion

Seit 10/2001: Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Promotionsarbeit bei Prof. Dr. phil. E. Gruber am Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, an der Technischen Universität Darmstadt.

Alexander Bernal Peña.
Darmstadt, den 22.03.2006

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 23.03.2006

Alexander Bernal Peña

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.
Darmstadt, den 23.03.2006

Alexander Bernal Peña